Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ **W. KOCH** **H. LUTHER** **H. SPECKER**

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND, 5. HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 24. NOVEMBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München. J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 184 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Rathje, W., Eine einfache Austauschersäule. Mit 1 Textabbildung 321

Weibel, M., Die Aluminiumbestimmung in der chemischen Silicatanalyse 322

Gräbner, H.-J., Potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Borgehalte in Stählen. Mit 5 Textabbildungen 327

Leithe, W., Die Titration von Ammoniumsalzen mit alkoholischer Natronlauge Schnellverfahren zur Düngemittelanalyse. Mit 1 Textabbildung 342

Sverak, J., Beitrag zur dielektrischen Restwasserbestimmung in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter sowie in kristallisiertem und geprilltem Harnstoff. Mit 2 Textabbildungen 349

Popa, G., I. Paralescu und D. Mircea, Spektrophotometrische Bestimmungen von Gold(III), Eisen(III), Cer(IV) und Vanadium(V) mit Pikraminsäure. Mit 2 Textabbildungen 353

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Zuckerindustrie der Technischen Universität Berlin

Eine einfache Austauschersäule

Von
WERNER RATHJE

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 24. Juli 1961)

Wie von WICKBOLDT[2] gezeigt wurde, kann das Eluieren von Ionen aus einer Austauschersäule wesentlich verbessert werden, wenn diese Eluierlösung in umgekehrter Richtung wie die zu analysierende Lösung durch die Säule fließt. WICKBOLDT hat eine Kippsäule beschrieben, die zwischen Einlauftrichter und Auslaufrohr in der Vertikalen umgedreht werden kann. Von KLEMENT[1] wurde ein Gerät konstruiert, in welchem mittels Hähnen und Schliffen die Fließrichtung von Lösungen durch eine Säule umgekehrt werden kann. Im folgenden soll eine einfache Austauschersäule beschrieben werden, die das gleiche ermöglicht.

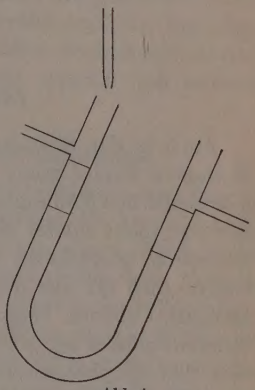


Abb. 1
Kippbare Austauschersäule

Die Säule besteht aus einem mit dem Austauscher beschickten U-Rohr mit 2 seitlichen Ansatzröhrchen. Beim Adsorptionsvorgang wird das U-Rohr mit einer Neigung (Abb. 1) unter den Ausfluß eines Tropftrichters gestellt, in dem sich die zu analysierende Lösung befindet. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird durch Drehen des Tropftrichterhahnes reguliert, und die aus dem U-Rohr austretende Lösung fließt aus einem der seitlichen Ansatzröhrchen aus. Beim Eluierungsvorgang erhält das U-Rohr etwa die gleiche Neigung nach der anderen Seite, die Eluierungslösung fließt in umgekehrter Richtung durch das U-Rohr und tritt durch das andere Ansatzröhrchen aus.

Der Höhenunterschied zwischen den Flüssigkeitsoberflächen in beiden Schenkeln des U-Rohres bedingt den Druck, mit welchem die Flüssigkeit durch die Austauscherschicht gedrückt wird. Obwohl er nur wenige Zentimeter Wassersäule beträgt, dürfte bei Verwendung vieler grobkörniger Austauscher die Durchflußgeschwindigkeit meist ausreichend sein. So wurde z. B. bei einer Schichtlänge von 20 cm Permutit E. S. (Permutit A. G., Berlin, Duisburg), einem inneren Durchmesser des U-Rohres von 1,2 cm und einem Höhenunterschied zwischen den Flüssigkeitsoberflächen in den Schenkeln von 4 cm eine Durchlaufgeschwindigkeit von 2,3 ml/min gefunden. Etwa die gleiche Durchflußgeschwindigkeit gibt KLEMENT[1] für sein Gerät an. — Der Druck kann in einfacher Weise dadurch erhöht

werden, daß ein Schenkel des U-Rohres verschlossen wird, und ein seitliches Ansatzröhrchen durch einen Gummischlauch mit einem Tropftrichter verbunden wird, in welchem die zu analysierende Lösung oder die Eluierungslösung enthalten ist.

Literatur

[1] KLEMENT, R.: diese Z. **136**, 17 (1952). — [2] WICKBOLDT, R.: diese Z. **132**, 321 (1951).

Priv.-Doz. Dr. W. RATHJE, Institut für Zuckerindustrie der Techn. Univ. Berlin, Berlin N 65, Amrumer Str. 32

Aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, Schweiz

Die Aluminiumbestimmung in der chemischen Silicatanalyse

Von
MAX WEIBEL

(Eingegangen am 28. Juni 1961)

Auch in der Silicatanalyse werden die klassischen gravimetrischen Methoden immer mehr durch andere Verfahren ersetzt. Den oftmals umständlichen Fällungen zieht man direktere und raschere Bestimmungen vor, nicht zuletzt auch weil früher die Genauigkeit der klassischen Methoden überschätzt wurde (siehe FAIRBAIRN[1]). Für die Gesteinsanalyse, wo oft nur die Elemente Silicium, Aluminium, Titan, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und Phosphor interessieren, gibt es heute ein System von colorimetrischen, titrimetrischen und flammenphotometrischen Verfahren, wofür sich die Bezeichnung Schnellmethoden eingebürgert hat (SHAPIRO u. BRANNOCK[8], RILEY[5], WEIBEL[12]).

Eine heikle Aufgabe bleibt immer noch die Aluminiumbestimmung, da es hierfür bis jetzt noch keine einfache und hinreichend spezifische Al-Reaktion gibt. In der klassischen Silicatanalyse ermittelt man Aluminium als Differenz im Ammoniakniederschlag, wobei die Begleiter des Aluminiums insgesamt von der Fällung abgezogen werden. Bei den Schnellmethoden wird Aluminium bis jetzt colorimetrisch bestimmt, entweder als Alizarin-Farblack[8] oder als Hydroxychinolat in Chloroform[5,12]. In beiden Fällen mißt man die Extinktion von Aluminium + Titan und bestimmt Aluminium als Differenz.

Neue Verfahren für die Aluminiumbestimmung verwenden in irgendeiner Weise Hydroxychinolin oder Kupferron, um Aluminium von

störenden Metallen abzutrennen. 8-Hydroxychinolin (Oxin) bildet mit vielen Metallen schwerlösliche Verbindungen, die sich sowohl für eine gravimetrische als auch für eine colorimetrische Bestimmung nach Lösung in Chloroform eignen. Kupferron (Ammoniumnitrosophenylhydroxylamin) bildet mit 3wertigem Eisen, Titan, Zirkonium, Vanadium, Gallium und einigen weniger häufigen Elementen Verbindungen, die in starken Säuren unlöslich sind und sich mit Chloroform extrahieren lassen. Der Aluminiumkomplex ist dagegen in starken Säuren löslich und wird nicht extrahiert, was eine einfache Trennung ermöglicht.

Gravimetrische Verfahren mit Oxin beschreiben Kassner u. Ozier[2] sowie Miller u. Chalmers[3]. Milner u. Woodhead[4] titrieren Aluminium komplexometrisch. Watts[11] gibt ein potentiometrisches Titrationsverfahren für Aluminium an, das auf der Bildung von Hexafluoroaluminationen in alkalischer Lösung beruht, wobei titrierbare OH-Ionen frei werden. Riley[5], wie erwähnt, sowie Riley u. Williams[6], bestimmen Aluminium colorimetrisch als Oxinat. Im folgenden werden nun die Colorimetrierung mit Hydroxychinolin und die komplexometrische Titration näher behandelt, die beiden wichtigsten neueren Verfahren, die der Verfasser beide eingehend erprobt und teilweise modifiziert hat.

Colorimetrische Bestimmung mit Hydroxychinolin

Die Extraktion von Aluminium mit Hydroxychinolin und Chloroform liefert einen sehr empfindlichen colorimetrischen Nachweis, der sich in erster Linie für die Spuren- und Mikroanalyse eignet. Leider stört eine große Zahl von Elementen, die ebenfalls extrahierbare Oxinate bilden, so unter anderen Eisen, Titan, Uran, Vanadium und Zirkonium. Riley[5] hat ein Verfahren für die Gesteinsanalyse ausgearbeitet, bei welchem Eisen als Dipyridylkomplex getarnt wird. Titan wird dagegen bei der Colorimetrierung mitgemessen, und vom ermittelten Extinktionswert ist der Extinktionsanteil abzuziehen, der vom Titangehalt herrührt. Bei der Aufstellung der Eichkurven muß man daher auch den Einfluß des Titangehaltes ermitteln.

Riley u. Williams[6] geben ein Verfahren an, das sich auch für komplizierte Elementgemische eignet. Es beruht auf der Abtrennung von Uran mit Ionenaustauscher, Extraktion von Titan mit 8-Hydroxychinaldin bei p_H 4, Extraktion der meisten anderen Elemente mit 8-Hydroxychinaldin bei p_H 10, Tarnung von Zirkonium mit Chinalizarinsulfonsäure und schließlich Extraktion von Aluminium mit Hydroxychinolin bei p_H 4,5. Als Eichproben dienen reine Aluminiumsalzlösungen[5]. Da selbst geringe Spuren von Fluoridionen die quantitative Extraktion des Aluminiums verhindern, gibt man zuvor Berylliumsulfat zur komplexen Bindung des Fluors zu.

Der Verfasser hat das Hydroxychinolinverfahren von RILEY[5] gründlich überprüft, aber damit keine durchweg befriedigenden Resultate erhalten. Die Eichkurven, die mit jeder Analysenserie neu aufgenommen wurden, bogen im oberen Teil stets etwas zur Konzentrationsachse um und schwankten sehr unregelmäßig bis etwa 2% der Extinktionswerte, was sich entsprechend auf die Ergebnisse auswirkte. Auch die Beleganalysen von RILEY[5] zeigen eine ähnliche Streuung beim Aluminium. Vielleicht liegt das daran, daß Oxinatlösungen etwas lichtempfindlich sind. Möglicherweise können auch Spuren von Eisen mitextrahiert werden.

Um Verbesserungen zu erzielen, versuchte ich das Verfahren von RILEY[5] in einigen Punkten abzuändern. So wurde die verwendete Probemenge auf die Hälfte reduziert, was gestrecktere Eichkurven ergab. Um die Empfindlichkeit zu steigern, wurde im Absorptionsmaximum bei 395 nm statt bei 410 nm photometriert. Schließlich wurde an Stelle einer 0,5%igen Hydroxychinolinlösung eine 1%ige Lösung verwendet. Dies sollte eine raschere und vollständigere Extraktion ermöglichen. Trotz der Verbesserungen liefert die gegen Störungen empfindliche Hydroxychinolinmethode nur schwierig Resultate innerhalb der Fehlergrenze von 1%.

Arbeitsvorschrift nach Riley[5], etwas modifiziert

Aufschluß. 0,2 g Probe werden mit 1 ml 60%iger Perchlorsäure und 4 ml Flußsäure in einem gedeckten Platintiegel über Nacht auf dem Wasserbad aufgeschlossen. Dann dampft man ein und vertreibt den größten Teil der Perchlorsäure mit einem Infrarotstrahler durch Erhitzen von oben. Nun gibt man 0,5 ml Perchlorsäure dazu und wiederholt das Abrauchen, das aber nicht bis zur völligen Trockne gehen darf, weil sonst der Rückstand unlöslich wird. Es wird nochmals 1 ml Perchlorsäure zugefügt und mit Wasser verdünnt. Den Tiegel beläßt man auf dem Wasserbad, bis der Rückstand ganz in Lösung gegangen ist. Einige resistente Mineralien wie Zirkon, Turmalin und Topas muß man mit einer Schmelze aufschließen (siehe RILEY[5]). Der Tiegelinhalt wird in einen Meßkolben gebracht und mit Wasser auf 100 ml verdünnt (Lösung A). 5 ml dieser Lösung verdünnt man in einem anderen Meßkolben nochmals auf 100 ml (Lösung B).

Tabelle. *Aluminiumbestimmungen in den Standardgesteinen G1 und W1*

	G 1	W 1
Colorimetrisch (Hydroxychinolinmethode)	14,3	15,3*
Titrimetrisch (ÄDTA-Kupferronmethode)	14,3	15,0
Wahrscheinlichster Wert (STEVENS[9], S. 38/39)	14,25	15,06

* Dieser Wert ist offensichtlich zu hoch.

Aluminiumbestimmung. In einen 50 ml-Scheidezylinder gibt man 10 ml Wasser, 5 ml Probelösung B (50—100 μg Al_2O_3) und 5 ml Komplexlösung (5 g Hydroxylammoniumchlorid, 17 g Natriumacetat, 0,2 g 2,2'-Dipyridyl, 2 ml Salzsäure und 2 g Berylliumsulfat in 500 ml Wasser). Nach 5 min werden 10 ml Hydroxychinolinlösung (1 g Hydroxychinolin in 100 ml Chloroform) zugefügt. Dann schüttelt man

5 min auf einer Maschine. Die nun gelbe Chloroformlösung wird quantitativ in einen Meßkolben gebracht und mit Chloroform auf 50 ml verdünnt. In gedeckter Küvette mißt man bei 395 nm. Man erhält die Extinktion von Aluminium + Titan. Für die Eichung verwendet man reine Aluminium- und Titansalzlösungen bekannter Konzentration, die man entsprechend verdünnt und gleich wie die Analysen behandelt.

In der Tabelle finden sich die Werte, die der Verfasser nach obiger Vorschrift für die beiden amerikanischen Standardgesteine G 1 und W 1 erhalten hat.

Titrimetrische Bestimmung mit ÄDTA

Aluminium neigt beim p_H-Wert, der für die Reaktion mit ÄDTA (Komplexon III) erforderlich ist, zur Bildung schwerlöslicher Hydroxokomplexe, die sich nachher nicht mehr vollständig mit dem Titrationsmittel umsetzen. Daher wird die komplexometrische Bestimmung von Aluminium gewöhnlich als Rücktitration ausgeführt. Man erhitzt die saure Lösung mit einem Überschuß von ÄDTA, puffert ab und titriert zurück. Wänninen u. Ringbom[10] verwenden Zinksulfat und Dithizon für die Rücktitration. Calcium und Magnesium müssen dabei nicht entfernt werden. Demgegenüber titrieren Milner u. Woodhead[4] mit 3wertigem Eisen und Salicylsäure, was nach Schwarzenbach[7] heikler und weniger genau ist.

Die komplexometrische Titration des Aluminiums erfordert eine vorgängige Abtrennung von Elementen wie Eisen, Titan und Zirkonium. Auch viele andere Schwermetalle stören, die aber in der Silicatanalyse weniger in Betracht kommen. Milner u. Woodhead[4] extrahieren die störenden Elemente als Kupferronate mit einer Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin in Chloroform. Diese Lösung, die sich schon bei Zimmertemperatur langsam zersetzt, erhält man durch Auflösen von Kupferron in Wasser, Ausfällen der freien Verbindung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Chloroform. Kupferron selber ist in Chloroform kaum löslich. Durch die Kupferronextraktion wird Aluminium von Eisen, Titan, Zirkonium, Gallium, Vanadium und einigen anderen Elementen getrennt.

Milner u. Woodhead[4] fällen anschließend Aluminium als Benzoat, während Mangan, Calcium und Magnesium in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird aufgelöst und dann titriert, wie oben erläutert ist. Der Verfasser konnte nun das Verfahren von Milner u. Woodhead[4] durch Kombination mit der Titrationsmethode von Wänninen u. Ringbom[10] wesentlich abkürzen, da in diesem Fall die Benzoatfällung überflüssig wird. Die Lösung, die anschließend an die Kupferronextraktion erhalten wird, läßt sich direkt mit ÄDTA, Zinksulfat und Dithizon titrieren. Der Verfasser hat diesen Analysenweg allerdings nur für den Fall normaler Gesteine erprobt. Ob Mangan in größerer Menge stört, wurde noch nicht untersucht.

Mit dem so entwickelten Verfahren, bei welchem Aluminium direkt nach der Kupferronextraktion titriert wird, hat der Verfasser gute Resultate erzielt. Der mittlere Fehler einer doppelt ausgeführten Bestimmung läßt sich bei einiger Übung innerhalb $\pm 0{,}1\,\%$ Al_2O_3 halten. Schließt man die Probe, wie vielfach üblich, mit Flußsäure auf, so muß man die zurückgebliebenen Spuren von Fluoridionen auch hier mit Berylliumsulfat binden. Beryllium wird nicht mittitriert. Der Endpunkt der Titration mit Zinksulfat und Dithizon ist durch einen scharfen Farbwechsel von Grün nach Rot gekennzeichnet. Am Äquivalenzpunkt setzt sich das Zinkdithizonat langsam mit Aluminiumkomplexonat um, weshalb der Umschlag nicht über längere Zeit stabil bleibt.

Arbeitsvorschrift, zum Teil nach Milner u. Woodhead[4] *sowie Wänninen u. Ringbom*[10]

Aufschluß. Wie bei der colorimetrischen Bestimmung mit Hydroxychinolin.

Aluminiumbestimmung. In einen 50 ml-Scheidezylinder gibt man 10 ml Probelösung A (2—4 mg Al_2O_3), 3 ml Salzsäure und 10 ml Nitrosophenylhydroxylamin (3 g Kupferron werden in 100 ml Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit 120 ml Chloroform ausgeschüttelt. Sofort gebrauchen oder in Tiefkühltruhe stellen!). Dann schüttelt man maschinell während 1 min. Die Chloroformphase wird entfernt und die wäßrige Lösung zweimal mit reinem Chloroform ausgeschüttelt. Hierauf bringt man die wäßrige Lösung in ein Becherglas, verdünnt auf 50 ml und neutralisiert den größten Teil der Säure mit 1 g Natriumhydroxid, jedoch ohne den p_H-Wert über 1—2 zu erhöhen. Nun fügt man etwa 25 mg Berylliumsulfat und 8 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung hinzu, bringt zum Sieden und puffert in der Siedehitze mit 10 ml $10\,\%$ Ammoniumacetatlösung auf p_H 4,5 ab. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Alkohol und 20 Tr. Dithizon (25 mg Dithizon in 100 ml Alkohol) und titriert mit 0,01 m Zinksulfatlösung aus einer Feinbürette zurück, bis der erste rote Farbton auftritt. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,5098 mg Al_2O_3.

In der Tabelle finden sich wiederum die Werte, die der Verfasser nach obiger Vorschrift für die beiden Standardgesteine G 1 und W 1 erhielt.

Schlußbetrachtung

Die komplexometrische Bestimmung ist nach Ansicht des Verfassers zur Zeit die beste Schnellmethode für Aluminium. Bei normalen Gesteinen genügt die Extraktion von Eisen, Titan, Zirkonium usw. als Kupferronate vorgängig zur Titration. Bei komplizierten Elementgemischen müßten entsprechend umfangreichere Trennungen vorangehen. Das hier empfohlene vereinfachte Verfahren erfordert etwa 20 min für eine Bestimmung, sofern der Aufschluß schon vorliegt. Der gleiche Aufschluß kann aber auch für die Bestimmung der meisten anderen Elemente dienen. Gegenüber der Hydroxychinolinmethode ist das komplexometrische Verfahren von umständlichen Eichungen frei, weniger Störungen ausgesetzt und auch für hohe Aluminiumkonzentrationen geeignet, bei denen man für die Colorimetrie außergewöhnlich stark verdünnen müßte.

Zusammenfassung

Die neueren chemischen Methoden der Aluminiumbestimmung in der Silicatanalyse werden erörtert. Für die colorimetrische Bestimmung als Hydroxychinolat in Chloroform und für die komplexometrische Bestimmung nach Extraktion mit Kupferron werden ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben.

Literatur

[1] FAIRBAIRN, H. W.: A Cooperative Investigation of Precision and Accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks, Geol. Surv. Bull. 980, Washington (1951). — [2] KASSNER, J. L., u. M. A. OZIER: J. Amer. Ceramic Soc. **33**, 250 (1950). — [3] MILLER, C. C., u. R. A. CHALMERS: Analyst **78**, 686 (1953); vgl. diese Z. **144**, 226 (1955). — [4] MILNER, G. W. C., u. J. L. WOODHEAD: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 127 (1955); vgl. diese Z. **148**, 390 (1955/1956). — [5] RILEY, J. P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 413 (1958); vgl. diese Z. **169**, 278 (1959). — [6] RILEY, J. P., u. H. P. WILLIAMS: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 804, 825; vgl. diese Z. **176**, 207, 208 (1960). — [7] SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1956). — [8] SHAPIRO, L., u. W. W. BRANNOCK: Rapid Analysis of Silicate Rocks, Geol. Surv. Bull. 1036-C, Washington (1956). — [9] STEVENS, R. E.: Second Report on a Cooperative Investigation of the Composition of Two Silicate Rocks, Geol. Surv. Bull. 1113, Washington (1960). — [10] WÄNNINEN, E., u. A. RINGBOM: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56). — [11] WATTS, H. L.: Analyt. Chemistry **30**, 967 (1958); vgl. diese Z. **168**, 201 (1959). — [12] WEIBEL, M.: Schweiz. Min. Petr. Mitt. (im Druck).

Dr. M. WEIBEL, Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich 6, Sonneggstr. 5

Aus dem chemischen Laboratorium der Stahlwerke Bochum AG., Bochum

Potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Borgehalte in Stählen

Von

H.-J. GRÄBNER

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Über die naßchemische Bestimmung von Bor in Stählen sind in den vergangenen Jahren mehrere Arbeiten veröffentlicht worden. Dabei ist eine deutliche Tendenz in Richtung auf colorimetrische Verfahren festzustellen. Diese beruhen auf der Farbänderung einiger organischer Reagentien in Gegenwart von Bor. Dabei müssen die Arbeitsbedingungen, z.B. die Konzentration der hochprozentigen Schwefelsäure, die Reaktionstemperatur und -zeit genau eingehalten werden, um brauchbare

Ergebnisse zu erzielen. Vor der Colorimetrierung sind die störenden Begleitelemente des Stahles abzutrennen. Hierfür sind 4 Verfahren in Gebrauch: 1. die Natronlaugenfällung, 2. die Quecksilber-Elektrolyse, 3. die Destillation des Borsäuretrimethylesters, 4. die Abtrennung durch einen Kationenaustauscher.

Über die letzten 3 Trennungsmethoden haben Kysil u. Vobora[4] ausführlich berichtet. Bei ihnen erfolgt die Bestimmung des Bors für Gehalte unter 0,2% colorimetrisch mit Chinalizarin. Erst für höhere Gehalte wird das alkalimetrische Titrationsverfahren unter Anwendung von Mannit oder Fructose benutzt, da seine Empfindlichkeit bei geringeren Gehalten nicht ausreichen soll. In ähnlicher Weise äußert sich auch Short[5], der das Titrationsverfahren sogar bei Einwaagen von 5—10 g für nicht empfindlich genug hält. Dessen ungeachtet haben wir uns zum Ziele gesetzt, das klassische Titrationsverfahren[1] in Verbindung mit der Natronlaugenfällung auch für die Bestimmung geringster Borgehalte in sämtlichen Stählen zur Anwendung zu bringen.

Durch eine Arbeit von Wakamatsu[6] wurde die bisherige Ansicht, daß sich beim Kochen saurer borhaltiger Lösungen Bor verflüchtigt, widerlegt. Eigene Versuche bestätigten die Ergebnisse des Verfassers vollauf. Später hat Ašratova[2] diese Erkenntnis für eine vereinfachte Borbestimmung in Gläsern angewandt. Durch den Fortfall des bisher üblichen Rückflußkühlers wird der Lösungsprozeß der Stähle sehr vereinfacht und verkürzt.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Geräte und Apparaturen. Sämtliche Gefäße sind aus Jenaer Geräteglas G 20. Für Behälter, die nicht erhitzt werden, ist auch Kunststoff (wie Polystyrol) geeignet. — Zur Titration mit 0,01 n Natronlauge wird eine 5 ml-Mikrokolbenbürette benutzt (Ablesegenauigkeit: höchstens 0,01 ml). Für die potentiometrischen Messungen dient ein Millivolt-p_H-Meßgerät (Fa. Knick, Berlin, Type pH 52) in Verbindung mit einem Titrier-Zusatzgerät, mit dem das Potential der Meßelektrode durch Gegenschaltung einer stufenlos regelbaren Spannung auf 0 mV kompensiert werden kann. Auf dem empfindlichsten Meßbereich von 140 mV beträgt die Spreizung 2 mV pro Skalenteil. Zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit wird an dem Buchsenpaar für den Anschluß eines zweiten Anzeigeinstrumentes unter Vorschaltung eines Regelpotentiometers ein empfindliches Nullgalvanometer angeschlossen, bei dem 1 Skalenteil höchstens 0,5 mV entspricht. Die Meßelektrode ist eine kombinierte Glaselektrode (Nullpunkt bei p_H 7).

Reagentien. Thymolblau-Indicator: 400 mg Thymolblau werden mit 8,6 ml 0,1 n Natronlauge angerieben und mit dest. Wasser zu 1 Liter verdünnt. — Bleiperchloratlösung: 80%, „Merck". — Sorbitlösung: Man löst 250 g Sorbit („Merck" zur Borsäurebestimmung) in etwa 300 ml dest. Wasser, stellt mit Natronlauge p_H 7 ein und verdünnt mit dest. Wasser auf 500 ml. Die Aufbewahrung der Lösung erfolgt in einer Polyäthylenflasche. Da nach einigen Tagen die Sorbitlösung von selbst wieder leicht sauer wird, muß sie erneut mit einigen Tropfen Lauge neutralisiert werden. — Kohlendioxidfreies Gas (Sauerstoff oder Stickstoff).

Ermittlung der besten Arbeitsbedingungen

Nachdem orientierende Versuche die Angaben von WAKAMATSU[6] bestätigt hatten, daß ohne Anwendung eines Rückflußkühlers beim Lösen von Stahlproben in kochenden wäßrigen Säuren keine Borverluste auftreten, suchten wir die besten Fällungsbedingungen für die Abtrennung der Störelemente im Hinblick auf einen möglichst geringen Borverlust festzulegen. Es ergab sich, daß die Anwendung von Natronlauge ohne Überschuß und die sofortige Filtration die besten Ergebnisse liefern.

Anfangs- und End-p_H-Werte der Titration

Um bei den zu bestimmenden geringen Borgehalten für die Titration einen p_H-Wert größter Empfindlichkeit zu erkennen, wurden verschiedene

Abb. 1. Titrationskurven (Bedeutung von *1*—*4* siehe Abb. 2)

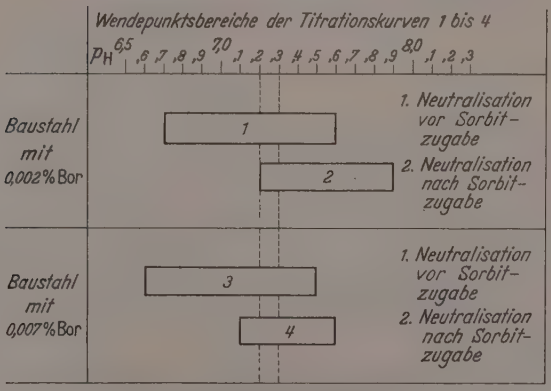

Wendepunktsbereiche der Titrationskurven 1 bis 4
pH 6,5 ,6 ,7 ,8 ,9 7,0 ,1 ,2 ,3 ,4 ,5 ,6 ,7 ,8 ,9 8,0 ,1 ,2 ,3
Baustahl mit 0,002% Bor
1
2
1. Neutralisation vor Sorbitzugabe
2. Neutralisation nach Sorbitzugabe
Baustahl mit 0,007% Bor
3
4
1. Neutralisation vor Sorbitzugabe
2. Neutralisation nach Sorbitzugabe

Abb. 2. Wendepunktsbereiche

Titrationskurven mit einem Potentiographen aufgenommen (Abb. 1). Der vor Beginn der Titration einzustellende p_H-Wert soll daher am Wendepunkt der Kurve liegen. Wegen der verdünnten und geringen

Titrationslösung ergaben sich jedoch vor und nach der Sorbitzugabe verschieden breite „Wendepunktsbereiche" über mehrere Zehntel p_H-Einheiten, die in der Abb. 2 gesondert herausgezeichnet sind. Es ist zu erkennen, daß die Wendepunktsbereiche bei der ersten Neutralisation um etwa 0,4 p_H-Einheiten niedriger liegen als bei der zweiten Neutralisation. Trotzdem überlappen sich die Bereiche der ersten und zweiten Neutralisation, so daß wir einen gemeinsamen Bereich für den Anfangs- und End-p_H-Wert der Titration zwischen 7,2 und 7,3 festlegen konnten.

Blindwert

Anfänglich wurde der neutralisierten Lösung soviel Sorbit portionsweise zugegeben, daß nach jeweiliger Wegtitrierung des Zeigerausschlages kein Ausschlag mehr auftrat. 1—2 g Sorbit waren hierzu bei Stahlproben notwendig. In späteren Versuchen war die Erreichung eines stabilen Endpunktes jedoch nicht mehr möglich. Es zeigte sich, daß die neue Sendung Sorbit schwach sauer reagierte und bei portionsweiser Zugabe zu Wasser immer wieder Natronlauge zur Neutralisation verbrauchte. Wir verwandten daher künftig eine neutralisierte wäßrige Sorbitlösung.

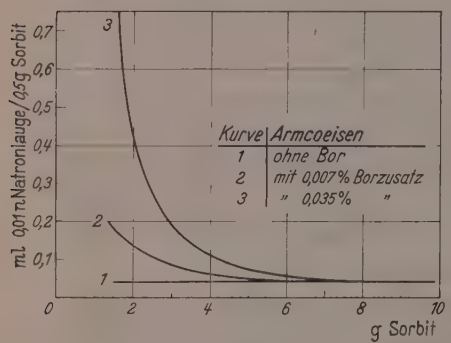


Abb. 3. Sorbitgehalt in Abhängigkeit vom Borgehalt

Um die praktisch notwendige Menge an Sorbit zu ermitteln, wurde Armco-Eisen mit verschiedenen Borzusätzen nach der ersten Neutralisation portionsweise mit steigenden Sorbitmengen versetzt, wobei nach jedem Zusatz mit Natronlauge auf „Null" zurücktitriert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei höheren Borgehalten erst bei mehr als 5 g Sorbit sämtliches Bor der Probe erfaßt wird. Da selbst die neutralisierte Sorbitlösung einen Eigenverbrauch hat, wird unabhängig vom Borgehalt des Stahles stets die gleiche Menge von 5 g Sorbit zugesetzt. Die neutralisierte Sorbitlösung wird bereits nach wenigen Tagen von selbst saurer und ist mit Natronlauge wieder zu neutralisieren, wenn man nicht den höheren Eigenverbrauch, der dann zwischen 0,05 und 0,3 ml 0,01 n Natronlauge liegt, in Kauf nehmen will.

Bei Anwendung von Jenaer Geräteglas G 20 beträgt der Blindwert aus den Gläsern und Chemikalien (außer Sorbit) des gesamten Analysenganges weniger als 0,03 ml 0,01 n Natronlauge entsprechend einem Borgehalt unter 10^{-4} % im Stahl und ist damit verschwindend klein. Den Hauptanteil zum Gesamtblindwert liefert somit nur das Sorbit. Es ist daher, wenn auch mit einem gewissen Risiko, möglich, nur mit dem

Eigenverbrauch vom Sorbit als „Blindwert" zu rechnen, den man sehr bequem durch erneute Titration einer austitrierten und auf „Null" kompensierten Stahlprobe nach einer zweiten gleichgroßen Zugabe von Sorbit mit 0,01 n Natronlauge erhält.

Erfassung von säureunlöslichem Bor

Bei der Analyse einiger Standardstähle nach der Analysenvorschrift für säurelösliches Bor (S. 337) ergaben sich verschiedentlich Minderbefunde, die auf säureunlösliche Boranteile schließen ließen. Es sollte versucht werden, auch diese Bormengen in Lösung zu bringen, indem man die Temperatur der Lösungssäure erhöhte. Die Versuche mußten aber aufgegeben werden, weil sich herausstellte, daß bei den notwendigen höheren Temperaturen rasch zunehmende Borverluste eintreten. Die Abb. 4 und 5 veranschaulichen dies. In den Versuchen der Abb. 4 wurde in Salz-Salpetersäure gelöstes Armco-Eisen mit 0,035% Borzusatz (als H_3BO_3) und 20 ml konz. Schwefelsäure 1 min lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Man erkennt, daß sich bereits oberhalb 150° C beträchtliche Mengen Bor zu verflüchtigen beginnen. Abb. 5 zeigt, daß die Borverluste mit steigenden Borzusätzen größer werden.

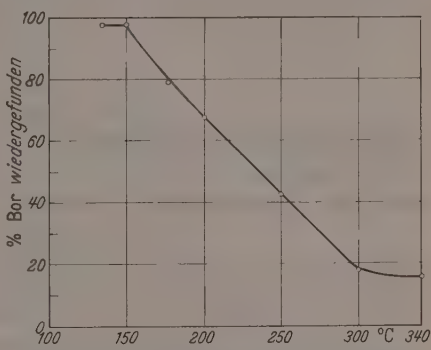


Abb. 4. Borverluste beim Erhitzen von 5 g gelöstem Armco-Eisen mit 0,035% Borzusatz (als H_3BO_3) in 20 ml konz. Schwefelsäure für 1 min auf verschiedene Temperaturen

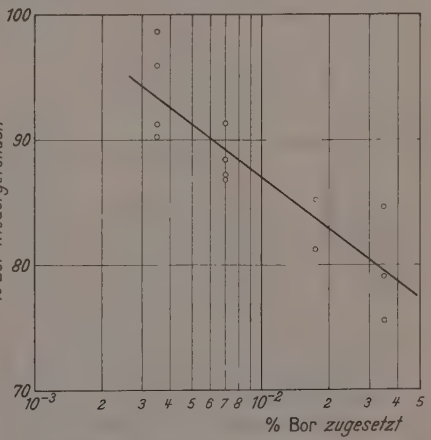


Abb. 5. Borverluste beim Erhitzen von 5 g gelöstem borfreiem Baustahl mit verschiedenen Borzusätzen (als H_3BO_3) in 30 ml Perchlorsäure auf 175° C für 1 min

Um das säureunlösliche Bor zu erfassen, ist also eine Filtration mit anschließendem Sodaaufschluß nicht zu umgehen. Borverluste beim Veraschen des Filters sind nach unseren Erfahrungen nicht zu befürchten,

wenn man das Filter in Anlehnung an die Vorschrift von Borrowdale[3] vor dem Trocknen mit Natriumcarbonat bestreut und dadurch ein alkalisches Milieu schafft. In Form von Borsäure zugesetztes Bor wurde bei dem so durchgeführten Aufschluß quantitativ wiedergefunden.

Berechnungsfaktoren

1 ml 0,01 n Natronlauge entspricht theoretisch 0,1082 mg Bor. Bei einem Verbrauch von a ml 0,01 n Lauge und einer Einwaage von 4 g Probe sollten sich also die Prozente Bor ergeben zu: $\%B = 0{,}002705\ a$, Die Analyse einer Vielzahl von Stählen mit verschiedenen Zusätzen unter 0,04% Bor ergab aber nach der Analysenvorschrift A (S. 337) für säurelösliches Bor einen mittleren Borverlust von relativ 2,5%, der zum überwiegenden Teil von der Natronlaugenfällung herrührt. Daher wurde der theoretische Faktor um 2,5% auf 0,00277 erhöht.

Ergibt sich bei Anwesenheit der Elemente Molybdän, Wolfram oder Vanadium die Notwendigkeit der Einschaltung der Zusatzvorschrift A 1 (S. 340), so muß mit einem anderen Faktor gerechnet werden, da durchschnittlich nur 88,05% der Theorie an Bor wiedergefunden werden. Da ferner nur 3,2 g Einwaage zur Anwendung kommen, beträgt der Faktor in diesem Falle $f = 0{,}00384$ (vgl. S. 335). Bei Anwendung der Zusatzvorschrift A 2 (S. 340) und der Analysenvorschrift B für säureunlösliches Bor (S. 340) ergeben sich keine Verluste.

Einfluß von Legierungselementen

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Borbestimmung von Eisen- und Stahlproben mit verschiedenen eigenen oder zugesetzten Legierungsbestandteilen zusammengestellt. Die Gehalte an säurelöslichem und säureunlöslichem Bor sind, soweit sie analysiert wurden, getrennt angeführt.

Aus den Versuchen 1—4 der Tabelle ist zu erkennen, daß ein höherer Gehalt von *Silicium* (4,8%) im Stahl die Borbestimmung nach Vorschrift A (S. 337) insofern nicht beeinträchtigt, als zugesetztes Bor quantitativ wiedergefunden wird. Wurde die Kieselsäure nicht abfiltriert (Vers. 1 und 2), so war einerseits bei der Neutralisation der Lösung unmittelbar vor der Sorbitzugabe ein weit höherer als der normal übliche Laugenverbrauch notwendig, andererseits betrug nach der Sorbitzugabe die Millivoltanzeige nur etwa die Hälfte der üblichen. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde die Kieselsäure abfiltriert. Hierbei war nach dem Ansäuern des Sodaaufschlusses (Vorschrift B) und nach Einstellung von p_H 7 je eine Filtration notwendig. — Es darf nicht versucht werden, die beim Lösen des Stahles ausgefallene Kieselsäure durch Zusatz von Flußsäure zu beseitigen. Obwohl der Analysengang bis zum normalen Zeigerausschlag des Millivoltmeters nach der Sorbitzugabe störungsfrei verläuft,

Tabelle 1. *Einfluß von Legierungselementen*

Versuch	Eisen- oder Stahlqualität (VDEh-Bezeichnung)	Hauptbestandteile (+ = Zusatz als Lösung) %	im Eisen/Stahl gefunden % B		Zusatz (als H_3BO_3) % B	vom Zusatz wiedergefunden % B	nach Vorschrift (nähere Hinweise im Textteil)
			säurelöslich Vorschrift A	säureunlöslich Vorschrift B			
1	Elektroblech	4,8 Si	0,0002	—	0,0040	0,0039	A
2	Elektroblech	4,8 Si			0,0040	0,0040	A
3	Elektroblech	4,8 Si	0,0002	0,0001	0,0040	0,0039	A
4	Elektroblech	4,8 Si	—	0,0002	0,0040	0,0038	A
5	Armco-Eisen	+ 0,1 Al	0,0001	—	0,0040	0,0040	A
6	Armco-Eisen	+ 0,2 Al			0,0040	0,0041	A
7	Armco-Eisen	+ 0,4 Al			0,0040	0,0051	A
8	Armco-Eisen	+ 2,0 Al			0,0040	0,0040	A, A1, A2
9	X 15 CrNiSi 25,20	25 Cr; 21 Ni	0,0002	0,0001	0,0035	0,0032	A
10	X 15 CrNiSi 25,20	25 Cr; 21 Ni	0,0001	0,0001	0,035	0,033	A
11	X 12 NiCrSi 36,16	16 Cr; 35 Ni	0,0001	0,0001	0,0035	0,0034	A
12	X 12 NiCrSi 36,16	16 Cr; 35 Ni	0,0002	0,0000	0,035	0,033	A
13	120 Mn 50	13 Mn; 1 Cr	0,0001	0,0000	0,0035	0,0035	A
14	120 Mn 50	13 Mn; 1 Cr			0,035	0,034	A
15	X 22 MnCrNi 88	9 Mn; 8 Cr; 6 Ni	0,0001	0,0000	0,0035	0,0034	A
16	X 22 MnCrNi 88	9 Mn; 8 Cr; 6 Ni			0,035	0,033	A
17	B 18	18 W; 1 V; 4 Cr			0,0040	0,0040	
18	B 18	18 W; 1 V; 4 Cr			0,0040	0,0035	
19	B 18	18 W; 1 V; 4 Cr			0,0040	0,0005	
20	B 18	18 W; 1 V; 4 Cr	0,0001	—	0,0040	0,0039	A, A1
21	B 18	18 W; 1 V; 4 Cr	0,0000	—	0,0040	0,0039	A, A1
22	DMo 5	6 W; 5 Mo; 2 V; 4 Cr			0,0010	0,0008	A, A1
23	DMo 5	6 W; 5 Mo; 2 V; 4 Cr			0,0020	0,0020	A, A1
24	DMo 5	6 W; 5 Mo; 2 V; 4 Cr			0,0080	0,0079	A, A1
25	BMo 9	8 Mo; 1 V; 2 W; 0,4 Al	0,0002	—	0,0040	0,0039	A, A1, A2
26	BMo 9	8 Mo; 1 V; 2 W; 0,4 Al	0,0003	—	0,0040	0,0040	A, A1, A2
27	DMo 5	6 W; 5 Mo; 2 V; 4 Cr	0,0001	—	0,0040	0,0039	A, A1
28	DMo 5	6 W; 5 Mo; 2 V; 4 Cr	0,0002	—	0,0040	0,0040	A, A1
29	E 18 Co 10	20 W; 1 V; 10 Co; 4 Cr	0,0000	—	0,0040	0,0040	A, A1
30	E 18 Co 10	20 W; 1 V; 10 Co; 4 Cr	0,0001	—	0,0040	0,0041	A, A1
31	Armco-Eisen	+ 8 V; + 0,2 Al			0,0040	0,0040	A, A1, A2

benötigt man für die anschließende Titration von 0,004% Bor über 12 ml 0,1 n Natronlauge.

Im Stahl anwesendes oder als Lösung zugesetztes *Aluminium* fällt gewöhnlich als Aluminiumhydroxid aus, wenn man die Lösung nach Abtrennung der übrigen Elemente auf p_H 7 bringt. Dabei ergeben sich besonders bei Gehalten von über 0,2% Al beträchtliche positive oder negative Fehlwerte bei der Borbestimmung (Vers. 5—7). Wenn daher möglichst genaue Borwerte gefordert werden empfiehlt es sich, auch geringe $Al(OH)_3$-Niederschläge bei p_H 7,0 abzufiltrieren und erst anschließend nach Vertreibung des Kohlendioxids mit der Sorbitzugabe und der Titration fortzufahren. Da das Aluminium auch durch die bei Anwesenheit von Molybdän, Wolfram oder Vanadium notwendige Bleifällung nicht abgetrennt wird, muß im Filtrat des Bleiniederschlages auf anwesendes Aluminium Rücksicht genommen werden (Vers. 8; vgl. Vorschrift A 2, S. 340).

Die Einflüsse der Elemente *Chrom*, *Nickel* und *Mangan* wurden an vier hochlegierten Stählen untersucht (Vers. 9—16). Bei dem Arbeitsgang des säurelöslichen Bors ergaben sich keine Schwierigkeiten. Bei den Stahltypen der Versuche 9, 11 und 15 war bei der Bestimmung des säureunlöslichen Bors eine Laugenfällung zur Abtrennung der erst beim Sodaaufschluß säurelöslich gewordenen Rückstände erforderlich. Eine solche Notwendigkeit erkennt man jedoch stets daran, daß bei der Neutralisation auf p_H 7 eine amorphe Fällung auftritt.

Orientierende Versuche zeigten, daß bei Anwesenheit von über 0,2% *Molybdän*, *Wolfram* oder *Vanadium* die Laugenfällung nicht ausreicht, um diese Elemente soweit zu entfernen, daß eine einwandfreie Borbestimmung möglich ist. Es wurde versucht, durch eine nachträgliche Fällung mit Zinkoxid oder durch teilweisen Ersatz der Natronlauge durch Bariumhydroxid oder durch Zusatz von Bariumchlorid vor der Natronlaugenfällung eine Abtrennung der 3 Elemente ohne die gleichzeitige Entfernung von Bor zu erzielen. Alle Versuche schlugen fehl. Bei Zusatz einer Bleilösung vor der Neutralisation mit Natronlauge bis p_H 8 wurde anwesendes Molybdän weitgehend abgetrennt, jedoch wurden von den zugesetzten 0,004% Bor nur 70% wiedergefunden. Die günstigsten Resultate wurden schließlich erhalten, als wir das Blei erst im angesäuerten Filtrat der Natronlaugenfällung zusetzten und anschließend schwach alkalisierten.

Wir verfuhren bei einem Werkzeugstahl mit 18% Wolfram und 1% Vanadium wie folgt: Das Filtrat der Natronlaugenfällung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert und mit einer Bleiperchloratlösung versetzt, wobei ein großer Teil als Bleichlorid ausfiel. Auf dem Magnetrührwerk wurde dann unter laufender p_H-Kontrolle mit einer Glaselektrode Natronlauge bis zu einem vorbestimmten p_H-Bereich zugetropft. Anschließend wurden die Lösungen filtriert, schwach angesäuert, vom Kohlendioxid befreit und nach Neutralisation auf p_H 7,2

bis 7,3 und Sorbitzugabe mit 0,01 n Natronlauge titriert. Für die Neutralisation nach der Bleizugabe wurden verschiedene p_H-Bereiche gewählt. Als bester erwies sich der von p_H 9,0—9,5, der auch in der Zusatzvorschrift A 1 niedergelegt ist. Nach dieser Vorschrift wurden die Versuche 20 und 21 (Tab. 1) durchgeführt. Bei einer Einstellung auf den p_H-Bereich 8,5—9,0 kann man noch richtige Resultate erhalten (Vers. 17). Hier und besonders bei einer Neutralisation unter p_H 8,5 besteht aber die Gefahr, daß bei der späteren Neutralisation auf p_H 7,2—7,3 oder während der Titration eine Trübung der Lösung eintritt und der gefundene Borgehalt fehlerhaft wird. Bei einer Einstellung auf den Bereich p_H 9,5—10,0 trübte sich die Lösung nicht, jedoch erhöhte sich der Borverlust (Vers. 18). Wenn die Neutralisation nach der Bleifällung bis zum p_H-Bereich 10,0—10,5 vorgenommen wird, ist es nicht möglich, vor der Sorbitzugabe eine konstante p_H-Einstellung zwischen 7,2 und 7,3 zu erzielen. Wird trotzdem versucht, nach der Sorbitzugabe eine Titration durchzuführen, so wird nur ein Bruchteil der vorgelegten Bormenge wiedergefunden (Vers. 19). Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei p_H-Werten unter 8,5 das im Überschuß zugesetzte Blei noch nicht restlos ausgefällt ist, während bei einer Neutralisation über p_H 9,5 bereits merkliche Mengen der ausgefallenen Elemente Molybdän, Wolfram oder Vanadium wieder in Lösung gehen.

Ähnlich wie bei der Natronlaugenfällung treten bei der nachgeschalteten Bleifällung Borverluste auf, die jedoch reproduzierbar sind. Bei einer Vorgabe von 0,004% Bor werden durchschnittlich 88,05% bei einer Varianz von 3% für eine Einzelbestimmung wiedergefunden. Danach errechnet sich der empirische Faktor zu 0,00384, der praktisch unabhängig von der Höhe der vorgelegten Bormenge ist (Vers. 22—24).

Unter Anwendung der Zusatzvorschrift A 1 wurden drei weitere Stähle (Vers. 25—30) untersucht. Bei den Versuchen 25 und 26 wurde das anwesende Aluminium unter Einschaltung der Zusatzvorschrift A 2 beseitigt. Die Anwesenheit höherer Gehalte an *Kobalt* wurde gleichzeitig neben der von 20% Wolfram bei den Versuchen 29 und 30 untersucht. Um *Vanadium* als alleiniges Legierungselement zu prüfen, wurde es zu Armco-Eisen gegeben und nur nach der Vorschrift A auf zugesetztes Bor untersucht. Der Versuch schlug fehl. Erst die der Laugenfällung nachgeschaltete Bleifällung und die Abtrennung des Aluminiums brachten den Erfolg (Vers. 31).

Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden in Tab. 2 von zehn verschiedenen Stahlschmelzen die analysierten Borgehalte zusammengestellt. Die Werte des Stahles Nr. 6 wurden an 5 verschiedenen Tagen gefunden. Bemerkenswert ist der Befund, daß bei Erschmelzung der Stähle nur mit Ferrobor (16,5% B; max. 1% Si und Al) ein erheblicher Teil des Bors in säureunlöslicher Form vorliegt, während bei Zusatz von Borgrainal (0,5% B; 24% Ti; 13% Al, 6% Mn; 5% Si; 4% Zr) fast sämtliches Bor säurelöslich ist. Daher wurden die Zusätze an Borlegierungen sowie die relative Ausbringung vom errechneten Borzusatz in die Tabelle mit aufgenommen.

Tabelle 2. *Reproduzierbarkeit*

Nr.	Stahlqualität VDEh-Bezeichnung	erschmolzen mit		gefunden (Einzelbestimmungen)		Bor gesamt (berechnet)	Ausbringung % B relativ
		Ferrobor g/t	Bor-Grainal g/t	säurelöslich Bor %	säureunlöslich Bor %	%	
1	46 Mn 7	80	1860	0,0016	0,0001	0,0017	73
				0,0014	0,0002	0,0016	
2	46 Mn 7	79	1840	0,0012	0,0002	0,0014	65
				0,0012	0,0003	0,0015	
3	46 Mn 7	79	1850	0,0015	0,0001	0,0016	70
				0,0014	0,0001	0,0015	
4	34 Cr 4	0	1120	0,0004	< 0,0001	0,0004	10
				0,0005	< 0,0001	0,0005	
5	34 Cr 4	0	1140	0,0006	< 0,0001	0,0006	10
				0,0005	< 0,0001	0,0005	
6	25 CrMo 2	126	2050	0,0019	0,0001	0,0020	68
				0,0020	0,0001	0,0021	
				0,0021	< 0,0001	0,0021	
				0,0020	< 0,0001	0,0020	
				0,0021	< 0,0001	0,0021	
				0,0022	< 0,0001	0,0022	
				0,0021	0,0001	0,0022	
				0,0020	0,0001	0,0021	
				0,0021	< 0,0001	0,0021	
				0,0020	0,0001	0,0021	
				0,0020	< 0,0001	0,0020	
				0,0020	0,0001	0,0021	
7	25 CrMo 2	315	0	0,0009	0,0026	0,0035	68
				0,0008	0,0028	0,0036	
				0,0009	0,0024	0,0033	
				0,0012	0,0022	0,0034	
				0,0012	0,0025	0,0037	
8	25 CrMo 2	300	0	0,0021	0,0017	0,0038	77
				0,0018	0,0020	0,0038	
9	25 CrMo 2	205	0	0,0009	0,0018	0,0027	78
				0,0008	0,0018	0,0026	
10	22 CrMo 44 (30 kg Versuchsschmelze)	235	0	0,0006	0,0020	0,0026	68
				0,0003	0,0026	0,0029	
				0,0002	0,0024	0,0026	
				0,0004	0,0021	0,0025	

Analyse von Standardstählen

Um nicht nur über die Reproduzierbarkeit, sondern auch über die Genauigkeit der Vorschriften eine Aussage machen zu können, wurde eine Reihe von Standardstählen auf Bor untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Bei der amerikanischen Standardprobe NBS 443 erhielten wir bei den ersten 3 Analysen übereinstimmende, aber zu niedrige Resultate. Für die weiteren Untersuchungen wurden 2 neue Stäbe zerspant. Die

neuen Werte liegen um $2-3 \cdot 10^{-4}$% höher, erreichen jedoch noch nicht den standardisierten Gehalt von 0,0012% B. Als Erklärung vermuten wir im Stahl der uns zur Verfügung stehenden Stäbe eine gewisse inhomogene Borverteilung. Die gut mit den Standardgehalten übereinstimmenden Resultate der Stähle NBS 442 und 444 beweisen, daß sich Bor in hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen nach den Analysenvorschriften A und B richtig analysieren läßt. Bei allen Bestimmungen des säurelöslichen Bors der Standardprobe NBS 349 ist nach Neutralisation auf p_H 7 des Filtrates der Bleifällung keine Abscheidung von Aluminiumhydroxid erfolgt, obwohl eine solche bei einem Gehalt von 1,2% Aluminium hätte eintreten müssen, so daß auf eine erneute Filtration verzichtet werden konnte.

Analysenvorschriften

Mit den folgenden Analysenvorschriften lassen sich sämtliche unlegierte, mittel- und hochlegierte Stähle mit 0,0001—0,05% Bor analysieren.

A. Bestimmung des säurelöslichen Bors

a) 5,0 g Späne werden in einem 600 ml-Becherglas in 60 ml Salzsäure (D 1,19) kochend gelöst. Anschließend wird mit 10 ml Salpetersäure (D 1,4) oxydiert. Stähle, die in Salzsäure schlecht löslich sind, können erst in Salpetersäure vorgelöst werden. Nach dem Einengen auf etwa 30 ml wird die Lösung mit 30—40 ml Wasser verdünnt. (Soll auch das säureunlösliche Bor bestimmt werden, so wird nach der Vorschrift B weitergearbeitet.)

b) Die Lösung wird in einen 250 ml-Meßkolben mit wenig Wasser gespült und nach Zusatz von 1 g krist. Eisen(II)-sulfat und 5 Tr. Thymolblaulösung mit 30%iger Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (mit p_H-Papier tüpfeln) unter Schwenken des Kolbens neutralisiert. Nach dem Kühlen mit Wasser wird zur Marke aufgefüllt und gemischt. Anschließend wird unverzüglich durch eine Porzellannutsche, die mit einem 11 cm-Schwarzbandfilter (Schl. & Sch.) ausgelegt ist, auf einem Wittschen Topf in einen graduierten Kunststoffbecher abgesaugt. Vom klaren Filtrat werden 200 ml in einen 500 ml-Kunststoffbecher abpipettiert. (Enthält der Stahl mehr als 0,2% Molybdän, Wolfram und/oder Vanadium, so wird die Analyse nach der Zusatzvorschrift A1 fortgesetzt. Bei einem Gehalt von über 0,1% Aluminium wird die Analyse nach der Zusatzvorschrift A2 fortgesetzt.)

c) Zur Vertreibung des störenden Kohlendioxids wird nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure bis zur Rotfärbung des Indicators 30 min ein kräftiger Strom eines CO_2-freien Gases (Sauerstoff oder Stickstoff) in den abgedeckten Becher eingeblasen. Für die nachfolgenden Arbeiten wird der Gasstrom verringert und nur noch über die Flüssigkeit im abgedeckten Becher geleitet. Die Lösung wird auf dem Magnet-Rührwerk durch die Messung mit einer Glaselektrode mit einigen Tropfen normaler, dann mit 0,1 n und 0,01 n Natronlauge auf einen p_H-Bereich von 7,2—7,3 eingestellt. Anschließend wird das Röhrenvoltmeter auf den kleinsten Millivolt-Bereich umgeschaltet und zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit an den Buchsen für den Anschluß eines Zweit-Instrumentes unter Vorschaltung eines Regelpotentiometers ein empfindliches Galvanometer (höchstens 0,5 mV je Skalenteil) angeschlossen. Durch Gegenschaltung einer Zusatzspannung zum Elektrodenpotential wird das Galvanometer auf Null eingeregelt. Nachdem das Galvano-

Tabelle 3. *Analyse von Standardstählen*

britische und amerik. Standardstähle	Legierungsbestandteile (abgerundete %-Gehalte)						standardis. Borgehalt %	% Bor gefunden (Einzelwerte)			Zusatzvorschrift und Fußnoten
	Mn	Cr	Ni	Mo	W			säurelöslich Vorschrift A	säureunlöslich Vorschrift B	gesamt	
NBS 125a	0,1	0	0,1	0	0	3,3 Si	<0,001	0,0002	0,0004	0,0006	
NBS 151							0,0027	0,0020	0,0006	0,0026	
								0,0019	0,0007	0,0026	
								0,0020	0,0007	0,0027	
BCS 271	0,5	0	0	0,2	0	0,1 Sn	0,013	0,0102	0,0048	0,0150	
						0,3 Si		0,0097	0,0054	0,0151	
								0,0094	0,0058	0,0152	
BCS 272	0,5	0	0	0,2	0	0,3 Co	0,0040	0,0026	0,0011	0,0037	
						0,1 Al		0,0026	0,0010	0,0036	
						0,4 Si					
BCS 273	0,5	0,1	0	0	0,3	0,1 Ti	0,0025	0,0023	0,0001	0,0024	
						0,1 Sn					
						0,2 Si					
BCS 274	0,5	0,2	0,1	0,1	0	0,2 Co	0,0080	0,0075	0,0003	0,0078	
						0,1 Ti		0,0074	0,0002	0,0076	
						0,4 Si					
BCS 275	0,5	0,2	0,1	0,1	0	0,4 Si	0,0010	0,0008	0,0001	0,0009	
BCS 276	0,5	0,1	0,2	0	0,2	0,2 Si	0,0045	0,0030	0,0016	0,0046	
								0,0032	0,0014	0,0046	
BCS 277	0,5	0	0,2	0	0,1	0,1 V	<0,001	0,0000	0,0003	0,0003	
						0,1 Co					
						0,4 Si					
NBS 442*	2,9	16,1	9,9	0,1	0,1	0,1 Si	0,0005	0,0004	0,0001	0,0005	
						0,1 Co		0,0003	0,0002	0,0005	

NBS 442*	2,9	16,1	9,9	0,1	0,1	0,1 Si 0,1 Co	0,0005	0,0006 0,0005 0,0006 0,0005 0,0004 0,0006	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000	0,0006 0,0005 0,0006 0,0005 0,0005 0,0006	
NBS 443*	3,4	19	9,4	0,1	0,1	0,2 Si 0,1 V 0,1 Co 0,1 Nb	0,0012	0,0007 0,0008 0,0008 0,0010 0,0009 0,0011 0,0010	0,0001 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0000	0,0008 0,0008 0,0008 0,0011 0,0010 0,0011 0,0010	1 1 1 2 2 2 2
NBS 444*	4,6	21	10	0,2	0,2	0,7 Si 0,1 V 0,2 Co 0,2 Nb	0,0033	0,0032 0,0028 0,0032 0,0034 0,0031 0,0032 0,0030	0,0002 0,0003 0,0003 0,0001 0,0001 0,0002 0,0004	0,0034 0,0031 0,0035 0,0035 0,0032 0,0034 0,0034	3 3 3 4 4 4 4
NBS 349 (Waspaloy)	0,4	20	57	4,0	0	14 Co 1,2 Al 3,1 Ti 0,1 Fe	0,0046	0,0044 0,0043 0,0043 0,0043 0,0043 0,0040 0,0042	0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0001 0,0001 0,0001	0,0045 0,0044 0,0044 0,0045 0,0044 0,0041 0,0043	A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1

* Die Proben NBS 442—444 waren Stähle für spektrographische Zwecke, die zur Analyse zerspant wurden.

[1–4] Für die Analysen mit gleicher Ziffer wurden 1—2 Stäbe zerkleinert und die Späne gemischt. Für die Analysen mit ungleicher Ziffer wurden getrennte Stäbe verwandt.

meter mit dem Regelpotentiometer vorübergehend unempfindlich gestellt wurde, werden 10 ml der Sorbitlösung zugesetzt und nach Erreichung des maximalen Zeigerausschlages dieser durch Titration mit genau 0,01 n Natronlauge und einer 5 ml-Kolbenbürette, die noch 0,01 ml abzulesen gestattet, und deren Auslaufspitze in die Lösung eintaucht, titriert, bis gegen Ende der Titration nach Wiedereinschaltung der vollen Empfindlichkeit des Galvanometers die ursprüngliche Nullstellung wieder erreicht ist. Die Titration soll nach 3—4 min beendet sein.

Berechnung: Prozent säurelösliches Bor = ml 0,01 n Natronlauge · 0,00277.

A 1. Zusatzvorschrift bei Anwesenheit von mehr als 0,2% Molybdän, Wolfram und/oder Vanadium. Die schwach alkalische Lösung nach der Laugenfällung wird mit Salzsäure bis zur Rotfärbung des Indicators angesäuert, mit 1,5 ml Bleiperchloratlösung versetzt und der ausgefallene Niederschlag etwa 1 min gerührt. Anschließend wird auf dem Magnetrührwerk unter Kontrolle mit einer Glaselektrode mit etwa 5 n Natronlauge tropfenweise bis zu p_H 8—9 vorneutralisiert und dann mit 1 n Natronlauge vorsichtig solange weitertitriert, bis der p_H-Wert zwischen 9,0 und 9,5 liegt und konstant bleibt. Nach dem Abspritzen der Glaselektrode mit wenig Wasser wird die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben übergespült, mit Wasser aufgefüllt und gemischt. Durch ein doppeltes Faltenfilter (Schl. & Sch. Nr. 595½) wird filtriert und 200 ml des Filtrates werden in einen 500 ml-Kunststoffbecher übergeführt. Die Analyse wird nach Abschnitt c fortgesetzt.

Berechnung: Prozent säurelösliches Bor = ml 0,01 n Natronlauge · 0,00384.

A 2. Zusatzvorschrift bei Anwesenheit von mehr als 0,1% Aluminium. Nach der Natronlaugen- oder nach der Bleifällung läßt sich an dem auf p_H 7,0 neutralisierten Filtrat erkennen, ob noch störendes Aluminium vorhanden ist. Sollte eine weiße amorphe Fällung von Aluminiumhydroxid auftreten, so wird die gesamte Lösung durch ein Schwarzbandfilter filtriert und das Waschwasser mit zum Filtrat gegeben. Der weitere Analysengang beginnt mit dem Abschnitt c.

B. Bestimmung des säureunlöslichen Bors

Soll auch das säureunlösliche Bor bestimmt werden, so wird die nach dem Abschnitt a erhaltene Stahllösung durch ein vorher mit Salzsäure (1 + 5) und Wasser gewaschenes 9 cm-Weißbandfilter in einen 250 ml-Meßkolben filtriert. Das Filter wird je fünfmal mit verd. Salzsäure (1 + 50) und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat mit den Waschwässern gelangt zur Bestimmung des säurelöslichen Bors nach Abschnitt b.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird mit 0,5 g Natriumcarbonat gleichmäßig bestreut. Das in einen Platintiegel übergeführte Filter wird getrocknet und bei gelinder Wärme verascht. Anschließend werden weitere 0,5 g Natriumcarbonat zugesetzt. Der Tiegel wird mit einem Platindeckel verschlossen und der Rückstand mit einer starken Gasflamme bis zum klaren Schmelzfluß aufgeschlossen. Dann wird die Schmelze in einem 600 ml-Becherglas in dest. Wasser ausgelaugt, dem 5 Tr. Thymolblaulösung und verd. Salzsäure (1 + 1) bis zur Rotfärbung des Indicators zugesetzt worden sind. Ist die Lösung nach dem Aufkochen trübe, muß sie durch ein vorher mit Salzsäure (1 + 5) und Wasser gewaschenes Schwarzbandfilter filtriert werden. Man verfährt dann weiter wie im Abschnitt c beschrieben. Gelegentlich kommt es bei Chrom-Nickel-Stählen vor, daß nach Einstellung des p_H-Wertes 7,2 eine geringe Fällung von farbigen Hydroxiden eintritt. Dann wird vor der Titration die Lösung mit einigen Tropfen verd. Natronlauge schwach alkalisch gemacht und vom Niederschlag abfiltriert. Anschließend wird das Filtrat mit dem Waschwasser schwach angesäuert und nach Vertreibung des Kohlendioxids nach Abschnitt c weiterverarbeitet.

Berechnung: Prozent säureunlösliches Bor = ml 0,01 n Natronlauge · 0,00216.

Zu jeder Probe oder Probenserie ist eine Blindprobe aller Reagentien und Säuren des gesamten in Frage kommenden Analysenganges mitzubestimmen, deren ermittelter Wert in Abzug zu bringen ist.

Für eine Stahlprobe beträgt die gesamte Arbeitszeit für die Analysenvorschrift A 2 Std und für die Analysenvorschrift A und B zusammen 3,5 Std. Bei Einschaltung der Zusatzvorschriften A1 und A2 erhöhen sich die Zeiten um je 15 min.

Zusammenfassung

Das klassische titrimetrische Verfahren zur Bestimmung höherer Borgehalte in Stählen wird in seinem Anwendungsbereich bis zu den niedrigsten praktisch interessierenden Borgehalten erweitert. Dabei erweist es sich als notwendig, die visuelle Endpunktserkennung durch eine hochempfindliche potentiometrische Messung zu ersetzen. Um den Blindwert, der zum überwiegenden Teil vom Sorbit stammt, niedrig zu halten, wird ein konstantes Volumen neutralisierter Sorbitlösung verwendet. Da nach der Natronlaugenfällung Chrom und Nickel aus der Lösung entfernt sind, können rostfreie Stähle nach dem beschriebenen Grundverfahren direkt auf Bor analysiert werden. Höhere Gehalte an Wolfram, Molybdän und Vanadium, die sich der Natronlaugenfällung entziehen, lassen sich durch eine nachgeschaltete Behandlung mit einer Bleilösung in Form ihrer unlöslichen Bleisalze abtrennen. Es kann in offenen Gefäßen erhitzt werden, da sich ein Lösen des Stahles am Rückflußkühler als überflüssig erwiesen hat. Die Zuverlässigkeit der Analysenvorschriften wird durch die Untersuchung einer größeren Zahl von Standardstählen belegt.

Den Herren Wernick, Wildförster und van Dieken sei für die Durchführung der zahlreichen Versuche herzlich gedankt.

Literatur

[1] Analyse der Metalle, 1. Bd., Schiedsverfahren; 2. Aufl. 1949. Springer-Verlag, S. 110. — [2] Ašratova, Š. K.: Zavodskaja Laborat. **26**, 59 (1960); vgl. diese Z. **177**, 64 (1960). — [3] Borrowdale, J., R. H. Jenkins u. C. E. A. Shanahan: Analyst **84**, 426 (1959); vgl. diese Z. **175**, 308 (1960). — [4] Kysil, B., u. J. Vobora: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3893 (1959); vgl. diese Z. **176**, 204 (1960). — [5] Short, H. G.: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 209 (1955); vgl. diese Z. **151**, 39 (1956). — [6] Wakamatsu, S.: Jap. Analyst **7**, 309 (1958); vgl. diese Z. **167**, 52 (1959).

H.-J. Gräbner, Chem. Laboratorium der Stahlwerke Bochum AG., Bochum, Castroper Str. 228

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz/Donau

Die Titration von Ammoniumsalzen mit alkoholischer Natronlauge

Schnellverfahren zur Düngemittelanalyse

Von
WOLFGANG LEITHE

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. Juli 1961)

Auf die Möglichkeit der unmittelbaren Titration von Ammoniumsalzen mit alkoholischer Natronlauge hat schon im Jahre 1883 MENSCHUTKIN[4] hingewiesen, der beobachtete, daß Phenolphthalein zwar mit wäßrigen, nicht aber mit alkoholischen Ammoniaklösungen nach Rot umschlägt und daß dieser Indicator beim Zusatz von alkoholischer Natronlauge zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Ammoniumsalzen erst beim Auftreten von freiem Natriumhydroxid in der Titrationsflüssigkeit umschlägt, nachdem alles Ammoniak in der Probe in Freiheit gesetzt worden ist. Später haben etwa gleichzeitig FOREMAN[2] sowie WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ[5] dieses Verfahren aufgegriffen und zur alkalimetrischen Titration von Aminosäuren mit Thymolphthalein als Indicator angewandt (siehe auch LÖVGREN[3]). In der Praxis der Analyse von Ammoniumsalzen, namentlich in der Industrie der Handelsdüngemittel, hat die Methode bisher keine Bedeutung erlangt.

Die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen aber, daß sich bei der Betriebsanalyse von Ammoniumsalzen und ammoniumsalzhaltigen Handelsdüngemitteln durch die unmittelbare Titration mit alkoholischer Natronlauge insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calciumcarbonat (Kalkammonsalpeter, Kalkammoniak) beträchtliche Zeitgewinne gegenüber den üblichen Verfahren der Destillation des Ammoniaks aus alkalischer Lösung sowie auch gegenüber der Formoltitration erzielen lassen. Calciumcarbonat wirkt nämlich bei der Titration der Ammoniumsalze im alkoholisch-alkalischen Medium nicht störend, während es z.B. bei der Formoltitration zunächst mit Säure in Lösung gebracht werden muß, was wieder eine anschließende genaue Neutralisation erfordert.

Weitere Vorteile ergeben sich durch die Möglichkeit, Ammoniumnitrat neben in Alkohol schwer löslichen Ammoniumsalzen zu bestimmen,

z. B. Ammoniumnitrat neben Ammoniumsulfat in Ammonsulfat-Salpeter. Ferner läßt sich Ammoniumnitrat neben freiem Ammoniak in den Ammonisierlaugen der Mischdüngererzeugung rasch und genau titrieren.

Analytisch verwertbar ist auch die von uns festgestellte Tatsache, daß in *Ammoniumcarbonatlösungen* bei der alkoholischen Titration allein das als Carbonat vorliegende Kohlendioxid, nicht aber das Carbaminat erfaßt wird. Die üblichen Titrationsmethoden ergeben demgegenüber die Summe Carbonat + Carbaminat.

Bei der Ausführung der Titrationen darf die zu untersuchende Lösung am Titrationsende bis zu 40—50 Vol-% Wasser enthalten, doch erfolgt der Farbumschlag des Thymolphthaleins um so schärfer, je weniger Wasser vorhanden ist. Zur Einstellung des Alkoholgehaltes kann an Stelle von reinem Äthylalkohol auch ein mit 2,5 Vol-% Benzin vergällter 96%iger Alkohol verwendet werden. Der Farbumschlag ist bei der Titration mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge sehr scharf, dementsprechend ist die Reproduzierbarkeit der Titrationen ausgezeichnet.

Schwierigkeiten sind bei solchen Proben zu erwarten, aus denen neben neutralen Ammoniumsalzen Komponenten saurer oder stark alkalischer Natur in die alkoholische Lösung eintreten, sowie bei Ammoniumsalzen, deren Anionen mit Natronlauge kein einheitliches neutrales Reaktionsprodukt liefern, z. B. bei Ammoniumphosphaten. Im Erzeugungsbetrieb ist meist bekannt, ob derartige Nebenbestandteile vorliegen. Sie können bei der Analyse durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden. Bei Proben unbekannter Zusammensetzung und Herkunft ist Vorsicht geboten.

Wir haben die Titrationen mit alkoholischer Natronlauge meist visuell durchgeführt, sie lassen sich aber auch mit potentiometrischer oder konduktometrischer Endpunktsanzeige ausführen. Die Schnellverfahren werden sich also unschwer automatisieren lassen.

Ausführung der Analysen und Ergebnisse

Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Kalkammonsalpeter, Kalkammoniak

Die Analyse dieser Ammoniumsalze gestaltet sich wegen ihrer leichten Löslichkeit in Äthylalkohol besonders einfach und zeitsparend. Der Farbumschlag mit Thymolphthalein ist sehr scharf, der Laugenverbrauch ist ausgezeichnet reproduzierbar.

Arbeitsvorschrift I. 1 g Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid bzw. 2 g Kalkammonsalpeter oder Kalkammoniak werden in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 1—2 ml Wasser etwa 10 sec geschüttelt, mit 20 ml Alkohol, der den Indicator Thymolphthalein bereits enthält, versetzt und sofort mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge bis zur deutlichen Blaufärbung, die der bei der Titerstellung mit Ammoniumnitrat bzw. Ammoniumchlorid entspricht, titriert. Der Umschlag ist innerhalb etwa 0,03 ml scharf zu beobachten. Wenn übertitriert wurde, kann mit 0,5 n wäßr. Salzsäure zurücktitriert werden.

Reagentien. *Alkohol mit Indicator.* Zu 1 Liter 96%igem, unter Umständen mit Benzin vergälltem Äthylalkohol werden 25 ml einer Lösung von 0,1 g Thymolphthalein in 100 ml Alkohol (entsprechend 0,5 ml 0,1%iger Indicatorlösung je Titration) zugesetzt.

0,5 n alkoholische Natronlauge. Man löst etwas mehr als 20 g Ätznatron (ch.r.) in 30 ml Wasser und füllt mit 96%igem, unter Umständen mit Benzin vergälltem Äthylalkohol auf 1 Liter auf. Eine geringe Trübung von Natriumcarbonat setzt sich am Boden des Gefäßes ab. Zur Titration wird eine 50 ml-Bürette mit automatischer Füllung und Nullpunktseinstellung und Natronkalkrohren zur Fernhaltung der Kohlensäure empfohlen.

Die Titerstellung erfolgt mit 1 g trockenem Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid p.a. nach der Arbeitsvorschrift I. Der so festgestellte Titer weicht nur unwesentlich von den nach den üblichen Titerstellungsmethoden erhaltenen Zahlen ab. 1 ml 0,5 n alkoholischer Natronlauge entspricht 0,0400 g NH_4NO_3, 0,0267$_6$ g NH_4Cl, 0,0070 g Ammoniakstickstoff.

Reproduzierbarkeit der Titerstellungen sowie von Parallelbestimmungen von Kalkammonsalpeter- und Kalkammoniak-Proben: Variationskoeffizient = $\pm 0{,}1\%$.

Der Vergleich der Ergebnisse mit den Resultaten üblicher Verfahren (Ammoniakdestillation) an 15 Kalkammonsalpeterproben von zehn verschiedenen Firmen ergab gegenüber dem Destillationsverfahren im Durchschnitt einen um 0,02 E (Einheiten) der Stickstoffprozente niedrigeren Stickstoffgehalt. Die Abweichungen gegenüber diesem mittleren Minderwert von 0,02 E, als Standardabweichungen berechnet, betrugen $\pm 0{,}03$ E der Stickstoffprozente.

Etwa die gleiche Übereinstimmung wurde an Modellmischungen aus Ammonchlorid und Kalkmehl (aus Natur-Kalkstein) entsprechend dem käuflichen „Kalkammoniak" gefunden.

Etwas größere, aber ihrerseits gut reproduzierbare Minderwerte der alkoholischen Titration gegenüber der Destillation nach vorheriger Lösung in Salzsäure ergeben sich, wenn als Füllstoff des Kalkammonsalpeters statt Naturkalkstein ein Kalkmehl verwendet wird, welches dem Umsatze von Gips zu Calciumcarbonat bei der Herstellung von Ammoniumsulfat entstammt. Dieses Produkt enthält geringe Mengen von Ammoniumsalzen derart eingeschlossen, daß sie unter den Bedingungen der alkoholischen Titration nicht zur Reaktion gelangen. Es können so Fehlbeträge von etwa 0,1—0,2 E der Stickstoffprozente auftreten, die aber im Betrieb jeweils auf Grund von gelegentlichen Kontrollbestimmungen nach dem Destillationsverfahren oder durch Formoltitration erfaßt und in Rechnung gestellt werden können.

Ammonisierlösungen

Bei der Herstellung von Mischdüngern werden in der Düngemittelindustrie vielfach Lösungen von Ammoniumnitrat in konzentrierten wäßrigen Ammoniaklösungen verwendet. Da freies Ammoniak die

Titration von Ammoniumnitrat mit alkoholischer Natronlauge nicht beeinflußt, kann das in diesen Lösungen vorliegende Ammoniumnitrat unabhängig vom gleichzeitig vorhandenen freien Ammoniak unmittelbar titriert werden. Den Gehalt an freiem Ammoniak ergibt dann eine gesonderte Titration in wäßriger Lösung mit gestellter Salzsäure gegen Methylorange oder Methylrot.

Analysenbeispiel. 5 ml Ammonisierlauge (50 g Ammonnitrat mit 31%igem NH_3-Wasser auf 100 ml aufgefüllt) wurden mit 20 ml Äthylalkohol und 0,5 ml 0,1%iger Thymolphthaleinlösung versetzt (der Indicator kann gemäß Arbeitsvorschrift I bereits im Alkohol enthalten sein) und mit 0,5 n oder 1,0 n alkoholischer Natronlauge titriert.

Statt der vorliegenden Menge von 2,50 g NH_4NO_3 wurden 2,47 g gefunden.

Ammoniumsulfat

Ammoniumsulfat ist im Gegensatz zu Ammoniumnitrat in Äthylalkohol wenig löslich, fällt daher bei Zusatz von Alkohol zu seiner wäßrigen Lösung aus und setzt sich dann mit alkoholischer Natronlauge nur langsam um. Diesem Umstand kann durch zwei verschiedene Arbeitsweisen Rechnung getragen werden.

Arbeitsvorschrift II (Verkehrte Titration). 5,00 g Ammoniumsulfat-Probe werden im 100 ml-Meßkolben in Wasser gelöst und aufgefüllt. Hiervon werden mit einer Pipette 20 ml in eine Vorlage, bestehend aus 35,00 ml 0,5 n alkoholischer Natronlauge, 20 ml Alkohol und 0,5 ml 0,1%ige Thymolphthaleinlösung (der Indicator kann gemäß Arbeitsvorschrift I bereits im Alkohol enthalten sein) *tropfenweise unter gutem Schütteln* eingetragen. Der Überschuß des Alkalis wird mit 0,5 n wäßr. Salzsäure eben bis zur vollständigen Entfärbung zurückgenommen.

Der Titer der alkoholischen NaOH-Lösung wird in gleicher Weise gegen reinstes getrocknetes Ammoniumsulfat gestellt.

Man kann auch die Ammoniumsulfatlösung aus einer Bürette in vorgelegte alkoholische Natronlauge, die mit 20 ml Alkohol verdünnt und mit 0,5 ml Indicatorlösung versetzt worden ist, bis zur praktisch vollständigen Entfärbung einfließen lassen.

Tabelle 1. *Analyse einiger Handelsprodukte von Ammoniumsulfat*

Nr.	Prozent Stickstoff		
	durch Destillation	mit alkoholischer NaOH-Lösung	
		Vorschrift II	Vorschrift III
1	21,12	21,13	21,09
2	21,20	21,21	21,19
3	21,12	21,06	21,13
4	21,10	21,00	21,09
5*	20,75	20,88	20,85

* Rohes Kokerei-Ammoniumsulfat. Die wäßr. Lösung (5 g/100 ml) zeigte p_H 3,3. Die Titrationswerte sind dementsprechend etwas zu hoch.

Reproduzierbarkeit von Parallelbestimmungen: Variationskoeffizient $\pm 0{,}2\%$.

Analyse einiger Handelsprodukte siehe Tab. 1.

Arbeitsvorschrift III (Fällung mit Calciumnitratlösung). 1 g Ammoniumsulfat-Probe, genau gewogen, werden in 5 ml Wasser gelöst und mit 1 ml Calciumnitratlösung tropfenweise unter Schütteln versetzt. Man setzt 20 ml Alkohol und 0,5 ml 0,1%ige Thymolphthaleinlösung (siehe auch oben) zu und titriert mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge bis zur Blaufärbung.

Der Titer der alkoholischen NaOH-Lösung wird auf gleiche Weise gegen reinstes getrocknetes Ammoniumsulfat gestellt.

Calciumnitratlösung. 50 g Calciumnitrat [$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] werden in 12 ml Wasser gelöst.

Reproduzierbarkeit von Parallelbestimmungen: Variationskoeffizient $\pm 0{,}2\%$.

Analyse von Handelsprodukten siehe Tab. 1.

Bestimmung von Ammoniumnitrat neben Ammoniumsulfat (Ammonsulfat-Salpeter)

Da Ammoniumnitrat in Äthylalkohol leicht, Ammoniumsulfat hingegen schwer löslich ist, läßt sich das erste in Mischungen mit Ammoniumsulfat nach dem Fällen der konzentriert-wäßrigen Lösung mit Alkohol im Filtrat titrieren. Der durch die immerhin merkliche Löslichkeit des Ammoniumsulfats entstehende Fehler wird durch das Mitreißen von Ammoniumnitrat mit dem ausfallenden Ammoniumsulfat einigermaßen kompensiert. Die Methode liefert daher nur angenäherte Werte.

Der Gehalt an Gesamt-Ammoniumstickstoff kann dann wie bei Ammoniumsulfat beschrieben bestimmt werden.

Wenn, wie dies häufig der Fall ist, der Ammonsulfatsalpeter saure, in Alkohol lösliche Bestandteile enthält (z.B. Fe^{III}-Salze zur Konditionierung), treten bei der alkoholischen Titration Abweichungen gegenüber den üblichen Standardmethoden auf.

Die Methode dürfte bei bekanntem Gehalt an derartigen Störsubstanzen im Betrieb zur schnellen Orientierung geeignet sein.

Arbeitsvorschrift IV. 1 g Ammoniumsulfatsalpeter werden in einem 25 ml-Meßkolben in 5 ml Wasser gelöst und mit 96%igem Alkohol zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 10 min Stehen filtriert man und titriert 15 ml des Filtrates nach Zusatz von 0,5 ml 0,1%iger Thymolphthaleinlösung mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge bis zur Blaufärbung.

In einer weiteren Einwaage wird gemäß den Arbeitsvorschriften bei Ammoniumsulfat der gesamte Ammoniumstickstoff bestimmt.

Analysen. Das Verfahren wurde zunächst mit einer selbst hergestellten Mischung aus 55 g Ammoniumsulfat und 45 g Ammoniumnitrat geprüft.

Gefundener Gesamt-NH_4-Stickstoff	19,42 (Vorschrift II) und 19,57 (Vorschrift III), statt 19,54%;
Gefundenes Ammoniumnitrat	45,0%.

Bei der Analyse von Ammoniumsulfatsalpeter-Proben des Handels, welche meist sauer reagierende Zusätze von Eisen(III)-salzen enthielten, wurden durch Titration mit alkoholischer Natronlauge dementsprechend meist etwas höhere Werte gefunden (Tab. 2; Sollwerte nach DEVARDA bzw. durch NH_3-Destillation).

Tabelle 2. *Analysen von Handelsprodukten von Ammoniumsulfatsalpeter*

Probe Nr.	Prozent Gesamt-NH_3-N		Soll	Prozent Nitrat-N	
	Vorschrift II	Vorschrift III		Vorschrift IV	Soll
1	19,16	19,03	18,90	8,09	7,74
2	19,23	19,16	19,17	7,53	7,47
3	19,50	19,50	19,12	7,90	7,65
4	19,34	19,15	19,39	8,03	7,62
5	19,21	19,25	19,16	8,33	7,68
6	19,23	19,25	19,28	7,72	7,34

Ammoniumphosphate

Ammoniumphosphate lassen sich nicht wie Ammoniumsulfat mit alkoholischer Natronlauge titrieren, da sich offenbar kein einheitliches Natriumphosphat während der Titration ausscheidet. Dagegen kann in manchen Fällen Ammoniumnitrat neben Ammoniumphosphaten analog dem Ammoniumsulfatsalpeter analysiert werden. Beispielsweise wurde in einem Gemisch aus 50% Ammoniumnitrat und 50% sekundärem Ammoniumphosphat entsprechend Arbeitsweise IV 50,5% NH_4NO_3 gefunden.

Ammoniumcarbonate

Ammoniumcarbonate sind wie Ammoniumsulfat in Alkohol schwerlöslich und daher entsprechend Arbeitsvorschrift II zu titrieren. Der Farbumschlag gegen Thymolphthalein ist unscharf, etwas schärfer schlägt Alizaringelb R (10 Tropfen einer 0,1%igen Lösung in Alkohol) um.

Die so erhaltenen, auf CO_2 umgerechneten Titrationswerte stimmen nur in sofort titrierten frischen Lösungen von Ammoniumhydrogencarbonat mit den durch Austreiben des Kohlendioxids aus saurer Lösung erhaltenen Werten überein. In stärker ammoniakalischen Lösungen liegt immer ein Teil der Kohlensäure als Carbaminat vor, welches durch die alkoholische Titration mit NaOH nicht erfaßt wird.

Zur Untersuchung der vorliegenden Verhältnisse wurden Vergleichsbestimmungen mit der Fällung der Carbonat-Kohlensäure mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung nach Burrows u. Lewis[1] durchgeführt, wobei nur die Carbonat-Kohlensäure als Carbonat gefällt wird, die Carbaminat-Kohlensäure bei raschem Arbeiten aber in Lösung bleibt und erst nach dem Erwärmen am Wasserbad als $BaCO_3$ ausfällt.

In einer frisch hergestellten Lösung von 25 g Ammoniumhydrogencarbonat auf 250 ml Lösung, welche gemäß der Bestimmung durch CO_2-Austreibung aus saurer Lösung 55,5% CO_2 je Gramm NH_4HCO_3 enthielt, wurden durch unmittelbare (verkehrte) Titration mit alkoholischer NaOH-Lösung 53,7% CO_2, mit $BaCl_2$-Lösung 51% Carbonat-CO_2 und kein Carbaminat gefunden.

In einer 181 g NH_3 und 247 g CO_2/l enthaltenden Ammoniumcarbonatlösung, die nach längerem Stehen im Carbaminat-Gleichgewicht war, wurde durch Titration mit alkoholischer Natronlauge 117 g Carbonat-Kohlensäure/l, mit Bariumchlorid 116 g Carbonat-CO_2 und 134 g Carbaminat-CO_2 im Liter gefunden.

Versuche zur elektrometrischen Endpunktsanzeige

Um die Möglichkeit des Einsatzes automatischer Titratoren für die vorliegenden Titrationen mit alkoholischer Natronlauge zu untersuchen, wurden einige Titrationen von Ammoniumnitrat und Kalkammonsalpeter unter sonstiger Beibehaltung der Arbeitsvorschrift I mit potentiometrischer und konduktometrischer Anzeige des Titrations-Endpunktes durchgeführt.

Mit der Glaselektrode ergab sich für 1 g Ammoniumnitrat ein Potentialsprung von 60 mV bzw. 90 mV mit der Antimonelektrode innerhalb 0,3 ml 0,5 n alkoholischer NaOH-Lösung in unmittelbarer Nähe des

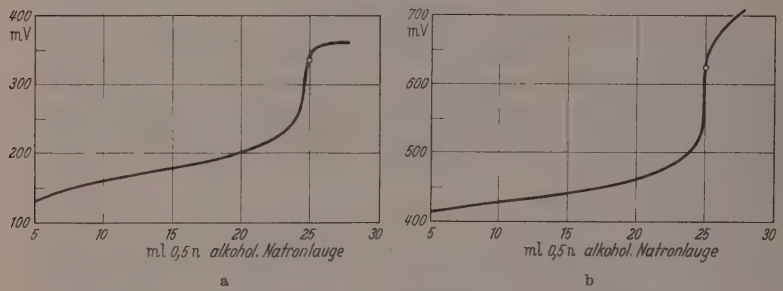


Abb. 1. Potentiometrische Titration von 1 g Ammoniumnitrat. a mit der Glaselektrode, b mit der Antimonelektrode; o Farbumschlag des Thymolphthaleins

Indicator-Umschlages (Abb. 1). Als Vergleichselektrode diente die gesättigte Kalomelelektrode, als Anzeigegerät das Metrohm-Potentiometer E 187.

Bei der Leitfähigkeitstitration konnte ein ausgeprägtes Minimum der elektrischen Leitfähigkeit in Übereinstimmung mit dem Farbumschlag des gleichzeitig vorhandenen Thymolphthaleins festgestellt werden.

Zusammenfassung

Auf der Basis der unmittelbaren Titration von Ammoniumsalzen in wäßrig-alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge werden gut reproduzierbare Schnellverfahren zur Analyse von Ammoniumsalzen insbesondere in Handelsdüngemitteln (Ammonnitrat, Kalkammonsalpeter, Ammonchlorid, Kalkammoniak, Ammonsulfat, Ammonsulfatsalpeter, Ammonisierlauge der Mischdüngerherstellung) beschrieben, die vorzugsweise für die betriebliche Kontrollanalyse empfohlen werden.

Bei der Titration von Ammoniumcarbonatlösungen wird das darin im Gleichgewicht enthaltene Carbaminat nicht erfaßt und ist somit als Differenz gegenüber der Gesamt-Kohlensäure bestimmbar.

Die Titrationen wurden mit Thymolphthalein als Indicator visuell durchgeführt, lassen sich aber auch mit potentiometrischer und konduk-

tometrischer Endpunktsanzeige ausführen, wodurch der Einsatz von Titrierautomaten auf elektrometrischer Basis ermöglicht ist.

Der Autor dankt Herrn Friedrich Haider für die sorgfältige Durchführung der Versuche und der Direktion der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Literatur

[1] Burrows, G. H., u. G. N. Lewis: J. Amer. chem. Soc. **34**, 993 (1912). — [2] Foreman, F. W.: Biochemic. J. **14**, 451 (1920); **22**, 208 (1928). — [3] Lövgren, St.: diese Z. **64**, 457 (1924). — [4] Menschutkin, N.: Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 321 (1883). — [5] Willstätter, R., u. E. Waldschmidt-Leitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2988 (1921). — Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **132**, 181 (1924).

Univ.-Doz. Dr. W. Leithe, Österreichische Stickstoffwerke A.-G., Linz/Donau, St. Peter 224 (Österreich)

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz/Donau

Beitrag zur dielektrischen Restwasserbestimmung in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter sowie in kristallisiertem und geprilltem Harnstoff

Von
J. Sverak

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1961)

A. Dielektrische Wasserbestimmung in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter

In der Düngemittelindustrie werden seit längerer Zeit borhaltige Düngemittel, insbesondere Kalkammonsalpeter mit etwa 3% Borsäuregehalt, hergestellt, um die schon lange bekannten Bormangelkrankheiten bei Pflanzen, z. B. die Herzfäule der Zuckerrübe, zu verhindern.

Die Wasserbestimmung in diesem Düngesalz ist nach den konventionellen Methoden durch Trocknen bei 100° C oder durch Xyloldestillation nicht möglich, da bei der Trocknung H_3BO_3 durch Wasserabspaltung in HBO_2 übergeht und so ein viel zu hoher Restwassergehalt (= Feuchtigkeit) gefunden wird. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei der Xylol- bzw. Toluoldestillation auf.

Auch die Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Reagens, die zur Zeit für Kalkammonsalpeter fast allgemein angewendet wird, versagt im Falle von borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter, da Borsäure mit dem

bei dieser Titration verwendeten Methanol verestert und hierbei theoretisch je Mol Ester 3 Mole H_2O gebildet werden. Da es sich dabei außerdem um eine Zeitreaktion handelt, erhält man praktisch keinen Titrationsendpunkt.

Eine indirekte Wasserbestimmung auf Grund der Ergebnisse der Trocknungs- bzw. Xylolmethode und der Borbestimmung kann zu keinem befriedigenden Ergebnis führen, da die zur Anwendung gelangende technische Borsäure stets mehr oder weniger große Mengen Metaborsäure enthält.

Nach Untersuchungen von Oehme[2] läßt sich der Restwassergehalt in anorganischen Düngesalzen — Kalkammonsalpeter und Nitrophoska — dielektrisch nach einer neuen Immersionsmeßtechnik gut bestimmen. Bei dieser Methode wird nur mit einer Immersionsflüssigkeit, nämlich mit wassergesättigtem, technischem Benzol von konstantem DK-Wert gearbeitet, vom DK-Angleich des Pulvers und der Flüssigkeit, wie sie ansonsten üblich ist, wird abgegangen.

Die Restwasserbestimmung von Kalkammonsalpeter führen wir bereits seit längerer Zeit an pulverisierten Proben dielektrisch aus. Die Eichkurve für Kalkammonsalpeter haben wir nach Oehme[2] mit Proben bekannten Wassergehaltes erhalten.

Wir arbeiten nach den Angaben von F. Oehme[2] mit einem Dekameter DKO3 bei einer Arbeitsfrequenz von 1,8 M Hz mit einer Meßzelle der Type MPI4T*.

Zur Feststellung, ob Borsäure auf die dielektrische Wasserbestimmung von Kalkammonsalpeterproben von Einfluß ist, wurden Kalkammonsalpeterproben mit bekanntem Wassergehalt mit 1—9 Gew.-% Borsäure vermengt, worauf neuerlich dielektrische Wasserbestimmungen durchgeführt wurden. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß diese Zugaben von Borsäure keinen Einfluß auf die DK-Messung haben; somit ist auf diese Weise auch in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter eine rasche und ausreichend genaue Restwasserbestimmung möglich.

B. Dielektrische Wasserbestimmung in kristallisiertem und geprilltem Harnstoff

Nach unseren Feststellungen kann auch in technischem Harnstoff Restwasser dielektrisch nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Wir haben zur Aufstellung von Eichdiagrammen an 5 Proben Harnstoff (kristallisiert und geprillt) jeweils vorerst mit Karl-Fischer-Reagens Wasserbestimmungen durchgeführt und dabei die in Tab. 1 und Tab. 2 angeführten Werte erhalten.

Die an denselben Produkten gefundenen ΔS-Werte (Differenz der Skalenteile am Dekameter von Proben in Benzol gegen Benzol) sind in Tab. 3 und Tab. 4 angeführt.

* Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.

Tabelle 1. *Harnstoff, kristallisiert*

Probe 1	0,11	0,14	0,12	0,14	0,11	0,11% H_2O	Mittelwert 0,12% H_2O
Probe 2	0,13	0,16	0,14	0,13	0,14	0,13% H_2O	Mittelwert 0,14% H_2O
Probe 3	0,20	0,23	0,23	0,21	0,22	0,22% H_2O	Mittelwert 0,22% H_2O
Probe 4	0,39	0,36	0,39	0,39	0,37	0,39% H_2O	Mittelwert 0,39% H_2O
Probe 5	0,66	0,65	0,62	0,62	0,63	0,63% H_2O	Mittelwert 0,63% H_2O

Tabelle 2. *Harnstoff, geprillt*

Probe 1	0,56	0,57	0,56	0,57	0,56	0,55% H_2O	Mittelwert 0,56% H_2O
Probe 2	0,67	0,68	0,68	0,67	0,68	0,68% H_2O	Mittelwert 0,68% H_2O
Probe 3	0,84	0,83	0,83	0,82	0,85	0,83% H_2O	Mittelwert 0,83% H_2O
Probe 4	0,99	0,97	0,98	0,93	0,99	0,93% H_2O	Mittelwert 0,97% H_2O
Probe 5	1,10	1,06	1,09	1,08	1,09	1,07% H_2O	Mittelwert 1,08% H_2O

Tabelle 3. *Harnstoff, kristallisiert*

Probe 1	ΔS	94	100	110	99	101	98
Probe 2	ΔS	93	108	112	94	98	98
Probe 3	ΔS	108	113	110	110	112	114
Probe 4	ΔS	135	141	141	130	132	143
Probe 5	ΔS	191	186	182	180	184	188

Tabelle 4. *Harnstoff, geprillt*

Probe 1	ΔS	162	168	166	177	170	170
Probe 2	ΔS	184	183	185	190	190	190
Probe 3	ΔS	225	228	229	235	228	231
Probe 4	ΔS	261	271	267	269	274	270
Probe 5	ΔS	339	341	337	330	341	333

Mit Hilfe dieser Werte wurden die beiden Eichdiagramme in Abb. 1 und 2 erhalten.

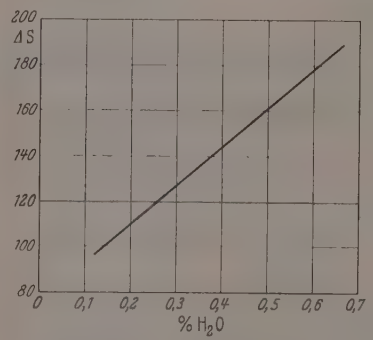


Abb. 1. Eichkurve für Harnstoff, kristallisiert. 5 g Einwaage in Benzol; $T = 25°$ C

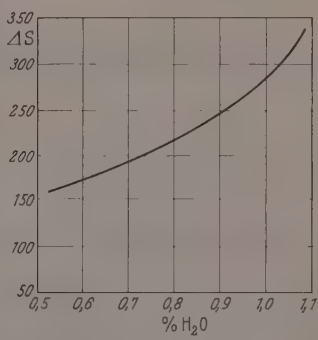


Abb. 2. Eichkurve für Harnstoff, geprillt. 8 g Einwaage in Benzol; $T = 25°$ C

Aus den in den Tabellen angeführten Werten ergibt sich für die H_2O-Bestimmung mit Karl-Fischer-Reagens eine Standardabweichung beim kristallisierten Produkt von $s_w = \pm 0{,}0127\%$ und für geprillten Harnstoff von $s_w = \pm 0{,}0154\%$.

Bei der dielektrischen Wasserbestimmung beträgt die Standardabweichung beim kristallisierten Produkt $s_w = \pm 0{,}036\%$, beim geprillten Produkt $s_w = \pm 0{,}023\%$.

In Tab. 5 und 6 sind die bei jeweils 4 Proben gefundenen Werte nach Karl Fischer-Reagens (KF) und nach der dielektrischen Methode (DK) zusammengestellt.

Tabelle 5. *Harnstoff, kristallisiert*

Probe Nr.	KF	DK
68821	0,18% H_2O	0,15% H_2O
68916	0,16% H_2O	0,15% H_2O
68917	0,34% H_2O	0,34% H_2O
68933	0,20% H_2O	0,19% N_2O

Tabelle 6. *Harnstoff, geprillt*

Probe Nr.	KF	DK
68819	0,70% H_2O	0,64% H_2O
68820	0,73% H_2O	0,73% H_2O
68822	0,60% H_2O	0,71% H_2O
68823	0,73% H_2O	0,71% H_2O

Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den Methoden durch Trocknung oder Xyloldestillation erlaubt die dielektrische Bestimmungsmethode, Restwasser auch in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter ohne Störung durch Borsäure zu ermitteln.

Die Bestimmung des Restwassergehaltes nach der dielektrischen Methode ist auch in kristallisiertem und geprilltem technischen Harnstoff möglich; die erhaltenen Werte stimmen mit den nach der Karl Fischer-Titration erhaltenen gut überein. Das Bestimmungsverfahren benötigt nur technisches Benzol, das nach dem Abfiltrieren der Substanz immer wieder benutzt werden kann. Der Zeitaufwand für eine Bestimmung beträgt etwa 5—7 min.

Summary

Instead of using drying or xylene-distillation methods a dielectric method makes is possible to determine the remaining water in calcium ammonium nitrate which contains boric acid, without interference from this acid. This method is also applicable for the determination of remaining water in crystallized technical urea. The values obtained are in a good agreement with those obtained by the Karl Fischer-method. This method only requires technical benzene which can be used again after the filtration of the precipitate. The time required for one determination is about 5—7 minutes.

Dem Vorstand der Österreichischen Stickstoffwerke A. G. danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung, den Herren B. Landl und R. Heidinger für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen.

Literatur

[1] Methodenbuch, Band II; L. Schmitt: Die Untersuchung von Düngemitteln 2. Aufl., S. 15. Radebeul und Berlin: Neumann Verlag 1954. — [2] Oehme, F.: diese Z. **167**, 271 (1959).

Dr. J. Sverak, Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz, St. Peter 224 (Österreich)

Laboratorium für analytische Chemie der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Spektrophotometrische Bestimmungen von Gold(III), Eisen(III), Cer(IV) und Vanadium(V) mit Pikraminsäure

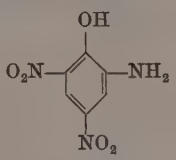
Von

G. Popa, I. Paralescu und D. Mircea

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1961)

Die Pikraminsäure (2-Amino-4,6-dinitrophenol) hat Fröhlich[8] als



Farbreagens zum Nachweis von Osmium benutzt, Ostromislenskij[20] verwendet sie zur Bestimmung albuminhaltiger Stoffe.

In der vorliegenden Arbeit wird die Pikraminsäure als Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Au^{III}, Fe^{III}, Ce^{IV} und V^{V} in reinen Lösungen und auch in Anwesenheit einiger Fremdionen vorgeschlagen.

Aus der Fachliteratur geht hervor, daß es viele organische Reagentien gibt, die entweder die Phenolgruppe oder die Aminogruppe oder auch beide im Molekül enthalten und die zur colorimetrischen Bestimmung der oben genannten Metalle geeignet sind.

Dazu gehören für Au^{III} o-Anisidin, o-Dianisidin[5], o-Toluidin[24], Benzidin[23], m-Phenylendiamin[27], o-Aminobenzolarsonsäure[7], α-Naphthylamin[22], Leukoderivat des Malachitgrüns[14], Brillantgrün[15], Rhodamin B[17], p-Dimethylaminobenzilidenrhodanin[12], Anthranilsäure[25] und andere; für Fe^{III} Salicylsäure[10], Sulfosalicylsäure[2], 8-Hydroxychinolin[16], 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure[31], Salicylaldoxim[13], Pyrogallol[21], Brenzcatechin[3], Pikrinsäure[9] und andere; für Ce^{IV} Benzidin[11], Sulfanilsäure[19], Anthranilsäure[18], o-Dianisidin[26] usw.; für V^{V} 8-Hydroxychinolin[29], Hydroxamsäure[30], Salicylhydroxamsäure[4], Azofarbstoffe[6], Benzidin[1], Benzoylphenylhydroxylamin[28] usw.

Experimenteller Teil

Lösungen und Reagentien. Gold(III)-chloridlösung Fluka (24 μg Au/ml); Eisen(III)-chloridlösung (57,7 μg Fe/ml); Cer(IV)-sulfatlösung (70 μg Ce/ml); Meta-vanadatlösung (24,7 μg V/ml); 0,2%ige alkoholische Pikraminsäurelösung; Salzsäure (1:1).

Ausführung der Bestimmungen. In Meßkolben von 10 ml Inhalt gab man wechselnde Mengen der schwach sauren oder neutralen Lösungen von Au^{III}, Fe^{III}, V^{V} bzw. sauren Lösungen von Ce^{IV} und versetzte die Lösungen von Au^{III}, Fe^{III} und Ce^{IV} mit je 1 ml, die V^{V}-Lösung mit 2 ml 0,2%iger alkoholischer Pikraminlösung. Nach dem Durchschütteln gab man 2 ml Salzsäure (1:1) hinzu, füllte mit dest. Wasser zur Marke auf, mischte und photometrierte die gelb oder gelbgrün gefärbten Lösungen gegen Vergleichslösungen, die die gleichen Mengen an 0,2%iger alkoholischer Pikraminsäurelösung und an Salzsäure (1:1) enthielten.

Die Ablesungen erfolgten an einem horizontalen Pulfrich-Zeiss-Spektrophotometer.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß im Falle der vier bestimmten Elemente die Maximalabsorption in stark saurer Lösung bei $\lambda = 428$ nm (Filter S 42) liegt. Die zu messenden Lösungen waren ungefähr 1,2 n salzsauer.

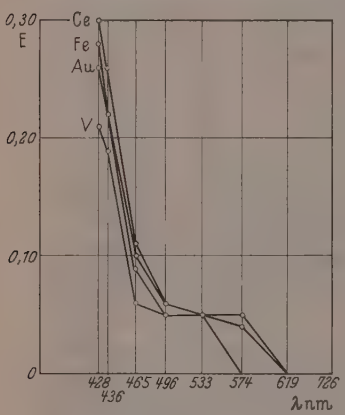


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge

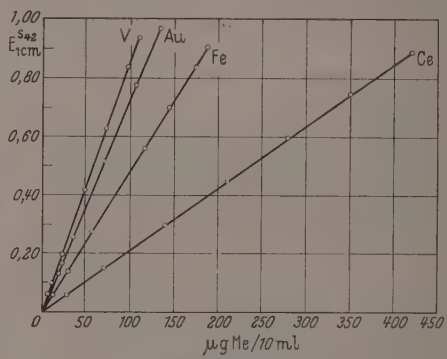


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration

Abb. 2 zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz in folgenden Konzentrationsgrenzen befolgt wird: 0,90—13,40 μg Au/ml; 1,32 bis 18,74 μg Fe/ml ; 2,80—42,00 μg Ce/ml; 0,74 bis11,11 μg V/ml.

Die Pikraminsäure gestattet also die photometrische Bestimmung kleiner Mengen dieser Elemente.

Um den Einfluß von Fremdionen kennenzulernen, haben wir folgende Bestimmungen ausgeführt: Gold(III) in Gegenwart von Pt^{IV}, Cu^{II}, Zn^{II} und Cd^{II}; Eisen(III) in Gegenwart von Al^{III}, Cr^{III} und Mn^{II}; Cer(IV) in Gegenwart von La^{III} und Vanadium(V) in Gegenwart von Mo^{VI}.

Zu diesen Versuchen dienten Lösungen bekannter Konzentrate von Platinchlorid, Kupfernitrat, Zinknitrat, Cadmiumnitrat, Aluminiumnitrat, Chromnitrat, Mangan(II)-chlorid, Lanthannitrat und Ammoniummolybdat.

Die Versuche haben ergeben, daß man Gold(III) colorimetrisch mit Pikraminsäure in Gegenwart von Platin bis zum Verhältnis Au : Pt = 1 : 22 und in Gegenwart von Kupfer bis zum Verhältnis Au : Cu = 1 : 105 bestimmen kann; Zn^{II} und Cd^{II} stören auch bei hohen Gehalten nicht. — Eisen(III) kann in Gegenwart von Al^{III}, Cr^{III} und Mn^{II} bis zu den Verhältnissen Fe : Al = 1 : 212, Fe : Cr = 1 : 24 und Fe : Mn = 1 : 1394 bestimmt werden. — Die Bestimmung von Cer(IV) wird durch anwesendes La^{III} bis zum Verhältnis Ce : La = 1 : 3666 nicht gestört, bei der Vanadium(V)-bestimmung ist Mo^{VI} bis zum Verhältnis V : Mo = 1 : 1383 zulässig.

Zusammenfassung

Pikraminsäure wird als Reagens für die spektrophotometrische Bestimmung von Gold(III), Eisen(III), Cer(IV) und Vanadium(V) vorgeschlagen.

Die einfach durchzuführenden Methoden werden durch Fremdionen wenig gestört.

Literatur

[1] Aldiarin, J. P.: J. appl. Chem. U.S.S.R. **17**, 83 (1944). — [2] Alten, F., H. Weiland u. E. Hille: Z. anorg. allg. Chem. **215**, 81 (1933). — [3] Bernoulli, A. L.: Helv. chim. Acta **9**, 835 (1926). — [4] Bhaduri, A., u. P. Rây: diese Z. **154**, 103 (1957). — [5] Block, W. D., u. O. H. Buchanan: J. biol. Chemistry **136**, 379 (1940). — [6] Cerkas, A. I., u. T. S. Zhigalkina: Zavodskaja Laborat. **25**, 406 (1959). — [7] Chen, Tien-Chih u. Shuai Kuan Yeh: Hua Hsüch Pao **23**, 474 (1957). — [8] Fröhlich, A.: Z. wiss. Mikroskop. **27**, 349 (1910); vgl. Chem. Zbl. **1911**, I, 425; Chem. Abstr. **5**, 2232. — [9] Galokhov, F. Ya.: Zavodskaja Laborat. **10**, 90 (1941). — [10] Gregory, A. W.: Proc. chem. Soc. **23**, 263 (1907); J. chem. Soc. (London) **93**, 93 (1908). — [11] Harry, R. G., u. E. A. Rudge: J. Soc. Chem. Ind. **51**, 64 T (1932). — [12] Holzer, H.: Mikrochemie **8**, 271 (1930). — [13] Howe, D. E., u. M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 448 (1940). — [14] Kulberg, L. M.: Zavodskaja Laborat. **5**, 170 (1936). — [15] Lapin, L. M., u. V. O. Gein: Trudy Komisii Anal. chim. Akad. Nauk S.S.S.R. Inst. Geochim.; Anal. Chim. **7**, 217 (1956). — [16] Lavollay, J.: Bull. Soc. Chim. Biol. **17**, 432 (1935). — [17] MacNulty, B. J., u. L. D. Woollard: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 154 (1955); vgl. diese Z. **152**, 277 (1956). — [18] Miller, J. F.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 181 (1937). — [19] Montignie, E.: Bull. Soc. Chim. France **6**, 889 (1939). — [20] Ostromislenskij, I. I.: J. Russ. phys. chem. Soc. **47**, 317 (1915). — [21] Palkin, A. P.: Zavodskaja Laborat. **4**, 1106 (1935). — [22] Paulsen, I. A., u. S. M. Pevzner: Ž. prikl. Chim. **11**, 697 (1938). — [23] Plank, J.: Magyar Kemiai Folyóirat **47**, 85 (1941). — [24] Pollard, W. B.: Analyst **44**, 94 (1919). — [25] Popa, G., D. Negoiu u. G. Baiulescu: An. Univ. „C. I. Parhon", Ser. Chim. **26**, IX, 99 (1960). — [26] Popa, G., D. Negoiu u. Gh. Baiulescu: diese Z. **167**, 329 (1959). — [27] Saul, J. E.: Analyst **38**, 54 (1913). — [28] Shome, S. C.: Analyt. Chemistry **23**, 1186 (1951); vgl. diese Z. **137**, 286 (1952/53). — [29] Talvitie, N. A.: Analyt. Chemistry **25**, 604 (1953); vgl. diese Z. **145**, 395 (1955). — [30] Wise, W. M., u. W. W. Brandt: Analyt. Chemistry **27**, 1392 (1955); vgl. diese Z. **152**, 359 (1956). — [31] Yoe, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4, 139 (1932).

Prof. Dr. G. Popa, Laboratorium f. analyt. Chemie, Universität „C. I. Parhon", Bd. 6 Martie Nr. 64, Bukarest (Rumänien)

Department of Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

Cation Exchange Behaviour of Mercury (II) on Dowex 50W-X8

Separation from Mixtures

By
ANIL K. DE and SANTOSH K. MAJUMDAR

(Received July 24, 1961)

In continuation of the ion exchange studies of heavy metals it was thought worthwhile to investigate into the cation exchange behaviour of mercury using the cation exchange resin Dowex 50W-X8. Very little work in this area has been reported in literature.

MACNEVIN and LEE[6] first separated small amounts of mercury from large amounts of gold in the form of their chlorides in 2 N hydrochloric acid on the cation exchanger Dowex 50. Mercury was retained in the column and gold passed through as the anion $AuCl_4^-$. Mercury was separated from copper by USATENKO and TULJUPA[12] on resin KV-IG using as eluting agent 0.8—1 litre of 1.5 N sulphuric acid when copper was eluted and mercury was retained in the column. More recently MANN and SWANSON[9] investigated the elution of different cations including mercury(II) with varying concentrations of hydrochloric acid on Dowex 50-W resin having varying divinyl benzene content (2—16 per cent). STRELOW[10] determined equilibrium distribution coefficient for mercury and other cations using hydrochloric acid and nitric acid of different concentrations and the cation exchanger, sulphonated polystyrene AG 50W-X8.

But thus far systematic cation exchange studies of mercury are lacking. This paper describes systematic quantitative studies of cation exchange behaviour of mercury on Dowex 50W-X8 (hydrogen form). Nitric acid, sulphuric acid, ammonium acetate, sodium nitrate, hydrochloric acid, mixtures of sodium nitrate-nitric acid and ammonium acetate-acetic acid have been studied as the eluting agents. Mercury has also been separated from barium, calcium, strontium, magnesium, iron, aluminium, copper, cobalt, nickel and zinc.

Experimental, Results and Discussion

Apparatus and Reagents

The apparatus was the same as before.

Mercuric nitrate solution (about 5 mg/ml) used. About 4.2 g mercuric nitrate (E. Merck) were dissolved in 600 ml of water, 0.5 N in nitric acid. The solution was

standardised volumetrically by titration with potassium thiocyanate in presence of ferric ammonium sulphate as indicator[1] and also determined gravimetrically as mercuric sulphide.

The cation exchange resin was Dowex 50W-X8 (hydrogen form, 50—100 mesh) (Dow Chemical Co., Midland, Mich. USA). The resin was treated as before.

Ion Exchange Studies

The solution of mercuric nitrate containing 32.26 mg of mercury was utilised in every run. The procedure was same as that followed for calcium, strontium[2,3,7,8] etc. Table 1 shows that mercury can be quanti-

Table 1. *Behaviour of Mercury(II) towards Various Eluting Agents*
Mercury taken = 32.26 mg, weight of oven dried resin = 12.82 g, column 1.4×20 cm

No.	Eluting agent	Mercury recovery % (50 ml fraction of effluent)				Total mercury recovery %	Elution constant $E = d.A/V$	Bed distribution coefficient $D = 1/E$
		I	II	III	IV			
1	4 N HNO_3	78.74	18.12	6.87	—	103.73	1.091	0.9168
	3 N HNO_3	69.98	25	5.62	—	100.6	1.091	0.9168
	2 N HNO_3	31.87	58.12	7.49	1.87	99.35	0.5785	1.729
	1.5 N HNO_3	1.87	48.74	43.11	4.99	98.71	0.3936	2.541
	1 N HNO_3	—	0.62	14.37	42.49	57.48	—	—
2	4 N H_2SO_4	17.5	77.49	7.5	—	102.49	0.5785	1.729
	3 N H_2SO_4	1.25	37.49	49.38	9.99	98.11	0.2984	3.353
	2 N H_2SO_4	—	—	16.88	39.37	56.25	—	—
3	4 N NH_4Ac	1.25	71.86	23.74	1.25	98.1	0.3936	2.541
	3 N NH_4Ac	—	23.74	58.12	17.5	99.36	0.2402	4.261
	2 N NH_4Ac	—	—	4.37	21.87	26.24	—	—
4	1 N NH_4Ac + HAc p_H 4.2	—	—	—	4.37	4.37	—	—
	2 N NH_4Ac + HAc p_H 4.4	1.25	47.49	45.61	3.75	98.1	0.3936	2.541
	2 N NH_4Ac + HAc p_H 6	—	—	6.87	25.63	32.5	—	—
5	3 N $NaNO_3$	29.99	34.38	7.5	3.75	75.62	0.3936	2.541
	2 N $NaNO_3$	1.87	36.24	17.5	3.75	59.36	0.3936	2.541
6	2 N $NaNO_3$ + 1 N HNO_3	59.99	28.75	7.5	1.87	98.11	1.091	0.9168
	2 N $NaNO_3$ + 0.5 N HNO_3	36.24	47.49	9.37	3.75	96.85	0.3936	2.541
	2 N $NaNO_3$ + 0.25 N HNO_3	3.12	65.61	11.88	4.99	95.6	0.3936	2.541
	1 N $NaNO_3$ + 1 N HNO_3	7.5	69.36	13.12	6.37	96.35	0.3936	2.541
	1 N $NaNO_3$ + 0.5 N HNO_3	—	36.24	43.74	6.87	86.85	0.2402	4.261
7	4 N HCl	—	—	—	—	101.1	—	—
	3 N HCl	—	—	—	—	100.8	—	—
	2 N HCl	—	—	—	—	98.8	—	—
	1 N HCl	—	—	—	—	101.2	—	—
	0.5 N HCl	—	—	—	—	99.8	—	—

tatively recovered by elution with 200 ml of (1.5—4 N) nitric acid, (3—4 N) sulphuric aicd, (3—4 N) ammonium acetate, mixture of 2 N ammonium acetate-acetic acid of p_H 4.4, mixture of 2 N sodium nitrate-1 N nitric acid and also the mixture of 2 N sodium nitrate-0.5 N nitric acid. 1 N sulphuric acid and 2 N acetic acid failed to elute mercury. Here also elution peak was determined by the same procedure as followed in the previous paper of this series. Elution constant (E) and bed distribution coefficient ($D = 1/E$) were also calculated in a similar manner[3,5]. The eluting agents can be arranged in order of decreasing efficiency as: hydrochloric acid > nitric acid > sulphuric acid = ammonium acetate. The effluent fractions were determined directly by volumetric method (thiocyanate titration). In case of hydrochloric acid this method could not be followed and the effluent lots were collected and determined gravimetrically as mercuric sulphide.

The distribution coefficient values obtained in our column operations (4 N HNO_3:1.2; 2 N HNO_3:2.2) may be compared with the equilibrium distribution coefficients as reported by STRELOW[10] (4 N HNO_3:2.8; 2 N HNO_3:5.9).

The distribution coefficients were calculated from our data from the relation $K_D = D/\varrho$, where ϱ = density of the resin[4,11].

Ion Exchange Separations

Previously separations of mercury from uranium, barium, strontium and calcium were accomplished in this laboratory[2,3,7,8]. The separations of mercury are based on the fact that most of the cations are retained in

Table 2
Mercury taken = 30.94 mg

No.	Foreign ion	Added as	Added mg	Mercury found mg	Recovery %
1	Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$	46.64	30.86	99.72
2	Ba^{2+}	$Ba(NO_3)_2$	48.9	31.12	100.6
3	Sr^{2+}	$Sr(NO_3)_2$	47.7	30.43	98.28
4	Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$	50	31.03	100.2
5	Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$	50	31.12	100.6
6	Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$, $6H_2O$	50	31.03	100.2
7	Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$	50	31.46	101.6
8	Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$, $9H_2O$	50	30.34	98.04
9	Co^{2+}	$Co(NO_3)_2$, $6H_2O$	50	30.86	99.72
10	Ni^{2+}	$NiSO_4$, $7H_2O$	50	31.2	100.8
11	Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$, $4H_2O$	50	Too high	Interfere.

the column while mercury(II) is eluted by 150 ml of N hydrochloric acid. Thus by selective elution it is possible to separate mercury from different cations. Table 2 shows that 150 ml of 0.5 N hydrochloric acid eluted

mercury quantitatively when different cations such as calcium, barium, strontium, magnesium, zinc, copper, iron, cobalt, nickel, aluminium were not eluted. In the case of separations of mercury from different cations, mercury was determined by gravimetric method as mercuric sulphide. It was found that foreign ions should be added as their nitrates or sulphates. Otherwise if their corresponding chlorides are used, mercury passes through the column. This was probably due to the formation of anionic chloro complex of mercury. The separation of mercury from cadmium was unsuccessful, since 0.5 N hydrochloric acid elutes both cadmium and mercury.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Council of Scientific and Industrial Research (India) for supporting this scheme and to Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA, for the gift sample of Dowex 50W-X8 which was used in this work.

Summary

Quantitative studies are reported on the behaviour of mercury at milligram level, using cation exchange resin Dowex 50W-X8. Various eluants such as nitric acid, hydrochloric acid, sulphuric acid, ammonium acetate, sodium nitrate solutions, sodium nitrate-nitric acid mixtures, ammonium acetate-acetic acid mixture are used for column operation. The elution constants are evaluated. Mercury(II) is separated from different cations, i.e., Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} by selective elution.

Zusammenfassung

Das Verhalten von mg-Mengen Quecksilber am Kationenaustauscher Dowex 50W-X8 wird quantitativ untersucht. Dabei werden folgende Eluierungsmittel benutzt: Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Lösungen von Ammoniumacetat und Natriumnitrat sowie die Gemische Salpetersäure-Natriumnitrat und Essigsäure-Ammoniumacetat. Die Elutionskonstanten werden berechnet. Durch selektive Eluierung kann Quecksilber von mehreren Kationen (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) getrennt werden.

References

[1] Charlot, G., and D. Bezier: Quantitative Inorganic Analysis, John Wiley, New York, 1957, p 484. — [2] Khopkar, S. M., and A. K. De: Anal chim. Acta (Amsterdam) **22**, 153 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **177**, 282 (1960). — [3] Khopkar, S. M., and A. K. De: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 441 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **183**, 311 (1961). — [4] Kraus, K. A., and F. M. Moore: J. Amer. chem. Soc. **71**, 9 (1949). — [5] Kraus, K. A., F. Nelson and G. W. Smith: J. physic. Chem. **58**, 11 (1954). — [6] MacNevin, W. M., and I. L. Lee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 544 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 225 (1956). — [7] Majumdar, S. K., nad A. K. De: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **24**, 356 (1961). — [8] Majumdar, S. K., and A. K. De: Anal. chim. Acta (Amsterdam), in press. — [9] Mann, C. K., and

C. L. Swanson: Analyt. Chemistry **33**, 459 (1961). — [10] Strelow, F. W. E.: Analyt. Chemistry **32**, 1185 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **182**, 439 (1961). — [11] Tompkins, E. R., and S. W. Mayer: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2859, 2866 (1947). — [12] Usatenko, J. I., and F. M. Tuljupa: Zavodskaja Laborat. **25**, 400 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **174**, 139 (1960).

Dr. Anil K. De, Reader in Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

Aus dem Institut für Erzforschung, Prag

Komplexometrische Aluminiumbestimmung in Erzen

Von

V. Skřivánek und P. Klein

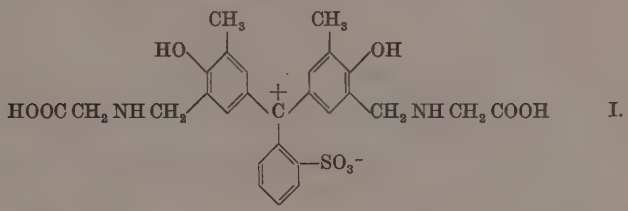
(Eingegangen am 24. Juli 1961)

Die klassischen, meist gravimetrischen Methoden der Aluminiumbestimmung haben sich in der Erzanalyse nicht bewährt. Von den maßanalytischen Verfahren bieten die Methoden der Komplexometrie die besten Möglichkeiten. Die direkte komplexometrische Aluminiumbestimmung ist allerdings wegen langsamer Komplexbildung und Neigung der Al^{3+}-Ionen zur Hydrolyse schwierig. Dagegen ist die indirekte Bestimmung, die auf der Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Salzlösungen verschiedener Kationen beruht, vielfach empfohlen worden. Zur Rücktitration hat man bisher verwendet: Eisen(III)-salzlösungen gegen das Zersetzungsprodukt von Bindschedleres Grün bzw. seiner Leukobase[12] als Indicatoren, Zinklösungen gegen Xylenolorange[2,4], Eriochromcyanin R[9], Zincon[3], Dithizon[11] gegen das Indicatorsystem Eisen(III)-eisen(II)-cyanid und Benzidin[7,9] oder 3,3-Dimethylnaphthidin[1,9] sowie Diphenylcarbazid und Vanadin(V)-komplexonat[10], ferner Bleinitrat und Thoriumnitrat gegen Xylenolorange als Indicator[2].

Eine von Sajó[9] ausgearbeitete Schnellmethode zur Aluminiumbestimmung in Erzen und anderen Materialien beruht darauf, daß die anwesenden Metalle (Fe, Al, Ti usw.) bei p_H 6—6,5 an ÄDTA komplex gebunden werden und der ÄDTA-Überschuß mit Zinkacetat gegen das Indicatorsystem Eisen(II)-eisen(III)-cyanid und Benzidin titriert wird. In der austitrierten Lösung bindet man das Aluminium mit Fluorid zum Komplex, wobei die äquivalente Menge ÄDTA frei und mit Zinklösung gegen dasselbe Indicatorsystem titriert wird. Die Erdalkalielemente bilden in diesem p_H-Bereich keine Komplexe.

Titan reagiert ähnlich wie Aluminium. Man kann dies zur Summenbestimmung von Aluminium und Titan benutzen[8]. Přibil[6] beseitigt die durch größere Titanmengen verursachten Fehler mit Hilfe eines Korrekturfaktors, Sajó empfiehlt bei größeren Ti-Mengen in Phosphatpuffer zu arbeiten.

Das von Sajó benutzte Titrationsverfahren mit Zinklösung gegen das oben angeführte Indicatorsystem gibt in manchen Fällen einen schleppenden Farbumschlag, der außerdem durch verschiedene Spurenelemente, die in Erzen vorhanden sind, beeinflußt wird. Wir suchten deshalb ein besser geeignetes Verfahren und fanden es in der Titration mit Kupfersulfatlösung unter Verwendung des von Körbl u. Mitarb.[5] synthetisierten Indicators Glycinkresolrot [3,3'-Di(N-carboxymethylaminomethyl)-o-kresolsulfophthalein — Formel I].



I.

Diese Titration kann in der Wärme rascher durchgeführt werden als die mit Zinklösung, der Farbumschlag ist schärfer als bei der Methode von Sajó.

Anwesendes Titan beeinträchtigt die Aluminiumbestimmung. In der acetatgepufferten Lösung ist der Farbumschlag in Anwesenheit von Titan schleppend, bei Verwendung von Phosphatpuffer ist eine Adsorption des Farbstoffes an den Titanphosphatniederschlag zu beobachten, und bei Anwendung von Wasserstoffperoxid stört die Farbe des Titanperoxidkomplexes. Der störende Einfluß des Titans wird am besten durch Auslaugen des alkalischen Schmelzaufschlusses der Probe mit heißem Wasser beseitigt. Titan bleibt im unlöslichen Anteil, Aluminium geht quantitativ in das Filtrat über.

Tabelle 1
Al-Bestimmung in reinen Al-Lösungen

Al gegeben mg	Al gefunden mg	Differenz mg
10,30	10,26	— 0,04
20,60	20,63	+ 0,03
30,90	30,85	— 0,05

Tabelle 2
Bestimmung des Al_2O_3-Gehaltes in Erzen

Material	nach Sajó %	mit $CuSO_4$-Lösung gegen Glycinkresolrot %
Bauxit	18,79*	18,87
	16,01*	16,04
	16,81*	16,85
Eisenerz	5,85	5,52
	1,96**	1,94
Silicat	10,71	10,65
	15,45	15,51

* Benutzung von Phosphatpuffer.
** Titriert mit 0,01 m $CuSO_4$-Lösung.

Für die Durchführung der Aluminiumbestimmung hat sich die unten angegebene Arbeitsvorschrift bewährt. In Tab. 1 sind einige Resultate zusammengestellt, die in reinen Aluminiumsalzlösungen erhalten wurden.

Wie ersichtlich, sind die Analysenfehler gering. Tab. 2 enthält die Analysenergebnisse von aluminiumhaltigen Erzen und Mineralien. Die Bestimmungen erfolgten in diesen Fällen vergleichend nach der Originalmethode von Sajó und nach der von uns abgeänderten Arbeitsweise. Man erkennt, daß die erhaltenen Zahlen sehr gut miteinander übereinstimmen.

Arbeitsvorschrift für die Aluminiumbestimmung in Erzen und Mineralien

Geräte und Lösungen. Zum Aufschluß der Proben dienen größere Silbertiegel von 10 cm ⌀, die mit einem Halter ausgerüstet sind.

0,25 m ÄDTA-Lösung. 186,1 g Chelaton III (Fa. Lachema) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.

0,05 m $CuSO_4$-Lösung. 12,4855 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ werden in mit 1 Tr. Schwefelsäure (1:1) angesäuertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Der Titer der Lösung wird gegen Aluminiumstandardlösung eingestellt.

Der Acetatpuffer enthält 500 g Ammoniumacetat + 20 ml Eisessig im Liter.

Glycinkresolrot (Fa. Lachema) wird in Wasser zu einer 0,1%igen Lösung gelöst.

Aluminiumstandardlösung wird aus reinem Alaun hergestellt. Der Al-Gehalt wird gravimetrisch kontrolliert.

Die wäßrige Natriumfluoridlösung ist 4%ig.

Bestimmung. Man wägt je nach dem Aluminiumgehalt 0,2—1 g der feingepulverten Probe ein, miscbt im Silbertiegel mit 5 g Natriumhydroxid und schließt wie üblich auf. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit heißem Wasser aus, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat wird mit Salzsäure eben angesäuert, mit einer ausreichenden Menge (10—15 ml) 0,25 m ÄDTA-Lösung versetzt, mit verd. Ammoniak (1:4) bis zum p_H-Wert 5 neutralisiert und nach Zugabe von 25 ml Acetatpufferlösung 3 min gekocht.

Man versetzt nun mit 1 ml der 0,1%igen Glycinkresolrotlösung und titriert in der Wärme mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung bis die grüne Farbe nach Violett umschlägt. Zu dieser Lösung gibt man 30 ml NaF-Lösung, kocht 3 min und titriert die grün gewordene Lösung heiß mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau. 1 ml der zuletzt verbrauchten 0,05 m $CuSO_4$-Lösung entspricht 2,548 mg Al_2O_3.

Zusammenfassung

Es wird eine Abänderung des Verfahrens von Sajó zur Aluminiumbestimmung in Erzen beschrieben, das auf der Umsetzung von Aluminiumkomplexonat mit Natriumfluorid und Titration der freigewordenen, dem Aluminium äquivalenten Menge ÄDTA beruht. Die von Sajó angewandte Titration mit Zinksalzlösung, die gewisse Mängel aufweist, wird durch ein neues Titrationsverfahren mit Kupfersulfatlösung gegen Glycinkresolrot als Indicator ersetzt.

Literatur

[1] Brown, E. G., u. T. J. Hayes: Analyst **79**, 220 (1954); vgl. diese Z. **146**, 358 (1955). — [2] Houda, M. J. Körbl, V. Bažant u. R. Přibil: Chem. Listy **51**, 2135 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 700 (1959). — [3] Kinnunen, J., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst **44**, 50 (1955); vgl. diese Z. **150**, 223 (1956). — [4] Kinnunen, J., u. B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **46**, 92 (1957); vgl. diese Z. **164**, 344 (1958). — [5] Körbl, J., V. Svoboda, D. Terzijská u. R. Přibil: Chem.

and Ind. **1957**, 1624. — [6] NAČAJEVOVÁ, E. A., u. E. S. LAPIDUS: Zavodskaja Laborat. **25**, 544 (1959). — [7] PAULSEN, A.: Medd. norsk. farm. Selsk. **18**, 139 (1957). — [8] PŘIBIL, R.: Komplexometrie 3. SNTL. Praha 1961. S. 71. — [9] SAJÓ, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 268, 331 (1954); **62**, 56 (1956); vgl. diese Z. **147**, 112, 120 (1955); **155**, 202 (1957). — [10] SAJÓ, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 176 (1956); vgl. diese Z. **156**, 291 (1957). — [11] WÄNNINEN, E., u. A. RINGBOM: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56). — [12] WEHBER, P.: diese Z. **151**, 276 (1956); **158**, 321 (1957).

Dipl.-Ing. VÁCLAV SKŘIVÁNEK, Institut für Erzforschung, Prag 4, Modřanská 23

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Zur Kenntnis der Vorgänge bei der C-H-Analyse

Über die Verbrennung im leeren Rohr

Von

GERALD KAINZ und HEINZ HORWATITSCH

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

Bei der C-H-Analyse sind heute 2 Methoden üblich, um die organische Substanz quantitativ zu oxydieren: einerseits die Verbrennung an Oxidschichten (z. B. PREGL), andererseits die Verbrennung im leeren Rohr (z. B. [1,3,8]).

Wir haben uns bisher [11] mit den Vorgängen an Oxidschichten befaßt. Mit Hilfe der gefundenen Zusammenhänge können viele empirische Angaben über die C-H-Bestimmung in der Literatur erklärt und sinnvoll eingeordnet werden. Außerdem ist es jetzt möglich, die Dimensionierung jeder beliebigen Oxidschicht vorauszuberechnen, wodurch das empirische Eintesten der Rohrfüllung auf ein Minimum reduziert wird.

Es schien nun von Interesse, auch die Verbrennung im leeren C-H-Rohr eingehender zu studieren. Es sollte geklärt werden, welche Gesetzmäßigkeiten für das leere Rohr gelten, welche Verbindungen schwer verbrennbar sind und wie hoch die Verbrennungstemperatur sein muß.

Hierzu brachten wir verschiedene Substanzen in das Verbrennungsrohr ein und bestimmten das Ausmaß der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen. Als Proben wählten wir zunächst einige gasförmige Stoffe.

1. Verbrennung von Kohlenmonoxid, Methan, Äthylen und Wasserstoff

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, wird Kohlenmonoxid am schwersten verbrannt; zur quantitativen Oxydation sind 750° C notwendig. Methan scheint zwar zunächst etwas leichter oxydabel, doch wird der 100%-Wert

auch erst bei 730° C erreicht. Äthylen benötigt hingegen nur 670° C. Am leichtesten verbrennt Wasserstoff, der schon bei 610° C quantitativ oxydiert wird.

Um die unterschiedliche Lage der Verbrennungskurven erklären zu können, haben wir das Verhalten von brennbaren Gasgemischen näher betrachtet. Es ist bekannt, daß ein Gemisch von brennbarem Gas mit Sauerstoff zunächst nur wenig reagiert. Bei einer gewissen Temperatur steigt jedoch das Ausmaß der Oxydation stark an und es tritt Zündung ein. Wie SEMENOFF[13] bzw. HINSHELWOOD[7] gezeigt haben, handelt es sich dabei um eine *Kettenreaktion* (vgl. auch[9,16]). In der Literatur findet man auch eine Reihe von Zündtemperaturen verzeichnet (z. B. COWARD[4]).

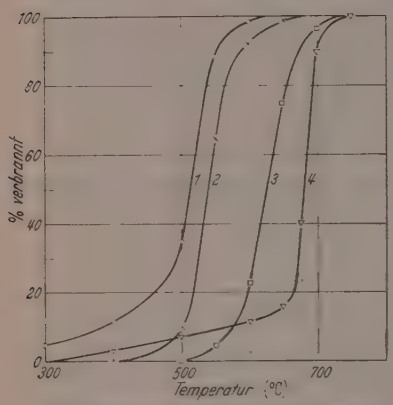


Abb. 1. Verbrennung einiger Gase. *1* Wasserstoff; *2* Äthylen; *3* Methan; *4* Kohlenmonoxid

Zwischen den Zündtemperaturen (der Literatur) und der Lage unserer Verbrennungskurven (siehe Tabelle) besteht eine Parallele. Bei der Zündtemperatur erfolgt meist eine 50%ige Oxydation. Für eine quantitative Oxydation muß man jedoch 50—100° C über die angegebene Zündtemperatur erhitzen.

Tabelle

Gas	Zündtemperatur nach COWARD[4] °C	Temperatur für 50%ige Oxydation °C	Temperatur für 100%ige Oxydation °C
CO	680	675	750
CH_4	595	630	730
C_2H_4	554	540	670
H_2	560	515	610

Es mag überraschen, daß bei den obigen Zündtemperaturen noch keine vollständige Oxydation erfolgte. Als Erklärung nehmen wir an, daß es im Verbrennungsrohr zu einem *vorzeitigen Abbruch der Reaktionsketten* kommt, da das Rohr relativ eng (= 8 mm) ist (vgl.[17]). In größeren Gefäßen, wie sie zur Ermittlung der Zündtemperatur[4] benützt werden, ist hingegen ein Kettenabbruch an der Wand weniger häufig. Weiterhin dürfte zum Kettenabbruch auch die hohe *Kohlendioxid-Konzentration* beitragen, die sich während der Verbrennung im Rohr ausbildet (vgl. COWARD[4], SEMENOFF[13]).

2. Verbrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Als nächstes ermittelten wir die Oxydationskurven von Pentan und Paraffin. Man sieht in Abb. 2, daß diese Kohlenwasserstoffe schon bei 200° C zu reagieren beginnen, während Methan 500° C erfordert. Die Verbrennungskurven der beiden Verbindungen zeigen jedoch nicht den gewohnten S-förmigen Verlauf, sondern weisen bei etwa 300—350° C eine Stufe auf und erreichen den 100%-Wert erst bei 700° bzw. 750° C.

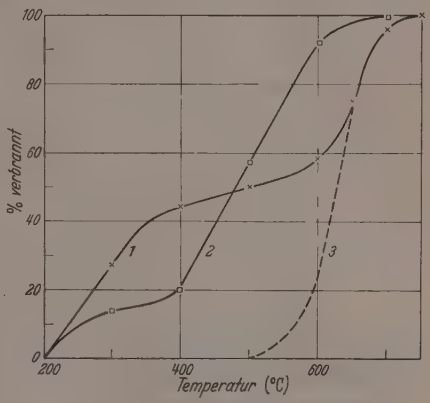


Abb. 2. Verbrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. *1* Paraffin; *2* Pentan; *3* Methan

Zur Erklärung dieses Verhaltens haben wir die Zündtemperaturen herangezogen. Diese liegen bei beiden Verbindungen bei etwa 350° C (vgl.[4]). In diesem Bereich liegt auch die Stufe der Verbrennungskurven. Wir folgern daraus, daß sich die Kettenreaktion im Verbrennungsrohr zunächst nicht voll entfalten kann und daher bei *Zwischenprodukten* stehen bleibt. Diese werden erst bei höherer Temperatur zu Kohlendioxid abgebaut. Dafür spricht auch, daß verschiedene Autoren unter ähnlichen Bedingungen Aldehyde und Carbonsäuren als Zwischenprodukte isolieren konnten (vgl.[2,5,14]).

3. Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen Benzolderivaten

Zunächst untersuchten wir das niederste Glied dieser Reihe, das Benzol. Hierbei ergab sich, daß die Lage und die Form der Oxydationskurve zusätzlich noch von der *Vergasungstechnik* abhängt (siehe Abb. 3).

Bei *Ziffer 1* wurde das Benzol in eine Capillare eingewogen und wie bei Pregl vergast. Die Verbrennungskurve erreichte selbst bei 850° C nicht den 100%-Wert, sondern nur 85%. Bei 900° C fiel die Kurve auf 58% ab. Bei der Verbrennung fiel auf, daß die Zündflamme aus dem Langofen herausschlug und auch die noch unvergasten (flüssigen) Anteile erfaßte. Dadurch wurde die gesamte Einwaage in kürzester Zeit vergast. Die Folge war ein sauerstoffarmes Gemisch und Kohleabscheidung nach dem Langofen.

Bei *Ziffer 2* haben wir daher zwischen der Capillare und dem Langofen einen Asbestpropf angebracht, um ein Übergreifen der Zündflamme auf die noch flüssige Probe zu verhindern. Nun konnte Benzol allmählich vergast werden und die Verbrennungskurve erreichte den 100%-Wert (850° C).

Bei *Ziffer 3* haben wir die Vergasung außerhalb des Verbrennungsrohres in einem eigenen Vergasungsgefäß durchgeführt und den stark verdünnten Benzoldampf mit Sauerstoff in das Verbrennungsrohr gespült. Diese Art der Vergasung lieferte die beste Verbrennungskurve (100%-Wert bei 730°C).

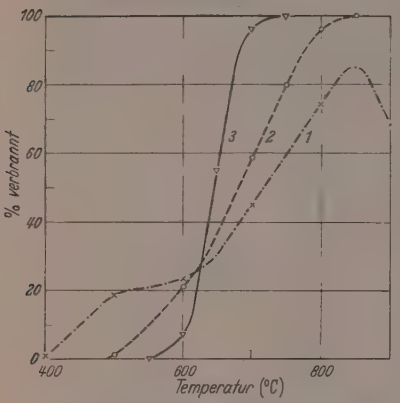


Abb. 3. Verbrennung von Benzol. *1* im leeren Rohr; *2* mit Asbestpropf vor dem Langbrenner; *3* bei Vergasung außerhalb des Rohres

Die Versuche mit Benzol zeigen also, daß sich eine momentane Zündung der gesamten Probe nur nachteilig auf die Verbrennung im leeren Rohr auswirkt, da hierbei ein sauerstoffarmes Gemisch entsteht. Der Sauerstoffmangel bedingt sodann einen vorzeitigen Kettenabbruch (flache Verbrennungskurve).

Wir haben hernach auch Verbrennungskurven von *Toluol*, *o*- und *m-Xylol* sowie von *Phenanthren* angefertigt (Abb. 4). Man sieht, daß die Oxydation der höheren Homologen zwar bei niederer Temperatur einsetzt, doch sind die Verbrennungskurven flach; zur quantitativen Oxydation muß man wie bei Benzol auf 730°C erhitzen.

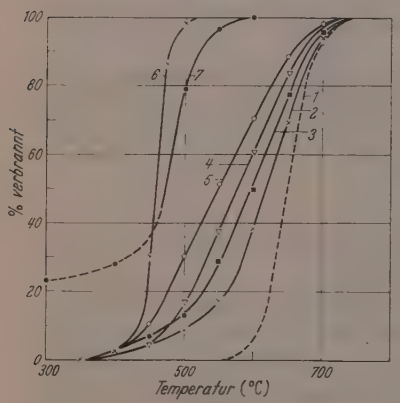


Abb. 4. Verbrennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. *1* Benzol; *2* Toluol; *3* m-Xylol; *4* Phenanthren; *5* o-Xylol; *6* Nitrobenzol, *7* Brombenzol

Von Benzolderivaten untersuchten wir *Nitrobenzol* und *Brombenzol*. Bei der Oxydation von Nitrobenzol war nämlich die intermediäre Bildung von Stickstoffdioxid zu erwarten, das die Kettenreaktion stark beschleunigt. Hingegen war bei der Verbrennung von Brombenzol mit Halogen zu rechnen, das die Kettenreaktion hemmt (vgl.[4,17]). Die gefundenen Verbrennungskurven (Abb. 4, Ziffer 6 und 7) bestätigen diese Erwartungen.

Bei Brombenzol änderte sich der Oxydationswert unter 400°C nicht wesentlich (strichliert gezeichnet). Dies ist dadurch bedingt, daß sich im Verbrennungsrohr eine Silberschicht befand, die auf 450°C erhitzt wurde. Hierdurch wurde dem Brombenzol ein Teil seines Halogens entzogen. Das zurückbleibende Radikal startete dann mit Sauerstoff eine Kettenreaktion, die etwa 25% Kohlendioxid ergab.

4. Verbrennung von Äthern, Aldehyden und Carbonsäuren

Die Verbrennungskurven der Äther (Abb. 5) und der Aldehyde (Abb. 6) sind durch einen stufenförmigen Verlauf gekennzeichnet, der darauf zurückzuführen ist, daß die Kettenreaktion im Verbrennungsrohr gebremst wird und zu stabilen Zwischenverbindungen führt. Bei den Aldehyden bilden sich die resistenten Carbonsäuren (vgl.[15]). Zur vollständigen Oxydation sind stets 700 bis 750° C erforderlich. Als Beispiel für die Carbonsäuren haben wir die Verbrennungskurve von Benzoesäure aufgenommen (Abb. 6).

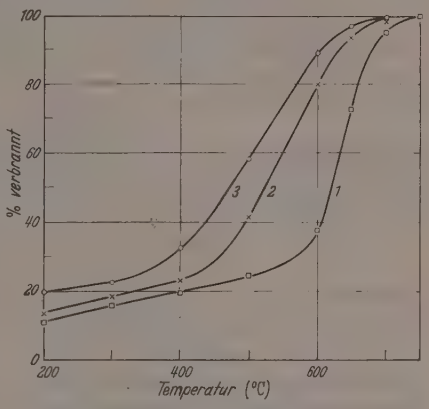


Abb. 5. Verbrennung von Äthern. *1* Diäthyläther; *2* Dipropyläther; *3* iso-Amyläther

Bei der Verbrennungskurve von Formaldehyd fällt auf, daß sie unter 600° C einen konstanten Wert (50%) aufweist. Die Ursache hierfür liegt bei der Darstellung des Formaldehyds, den wir unmittelbar im Verbrennungsrohr durch Erhitzen von Paraldehyd hergestellt haben. Bei der Depolymerisation bildeten sich zum Teil Radikale, die mit Sauerstoff eine Kettenreaktion auslösten.

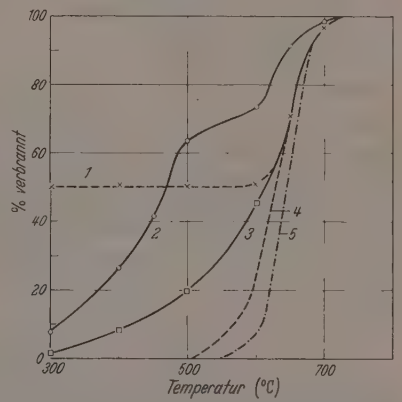


Abb. 6. Verbrennung von Aldehyden und Carbonsäuren. *1* Formaldehyd; *2* Benzaldehyd; *3* Benzoesäure (zum Vergleich: *4* Methan; *5* Benzol)

Einen analogen Fall fanden wir bei der thermischen Zersetzung von Silbercyanid, als wir im Verbrennungsrohr Dicyan darstellen wollten: bis herab zu 450° C fand eine quantitative Verbrennung statt. Hingegen erwies sich Dicyan, das außerhalb des Verbrennungsrohres hergestellt worden war, als schwer verbrennlich.

Dies bedeutet, daß sich die *pyrolytische Zersetzung* einer Substanz günstig für die Verbrennung im leeren Rohr auswirkt, da sich dabei Radikale bilden, die die Kettenreaktion starten.

Vergleichende Betrachtungen

Die Verbrennung im leeren Rohr stellt eine Kettenreaktion dar. Der Start der Reaktionskette ist für die *Lage* der Verbrennungskurve maßgeblich, während die *Form* der Verbrennungskurve vom Verlauf der Kettenreaktion bestimmt wird. Ein vorzeitiger Kettenabbruch bedingt eine Stufe in der Verbrennungskurve oder einen flachen Verlauf. Eine Katalyse der Kettenraktion, wie sie z.B. durch NO_2 hervorgerufen wird, ist am steilen Verlauf der Verbrennungskurve erkennbar.

Über den Start der Reaktionskette läßt sich auf Grund der Literaturangaben[6,12,16] sagen, daß meist eine Spaltung einer Bindung, z. B. C-H-Bindung, erfolgt, wobei sich Radikale bilden. Diese setzen als Kettenträger die Reaktion fort. Die Spaltung hängt von der Konstitution der Verbindung sowie von der Stärke der Bindung ab.

In analytischer Hinsicht ergibt sich, daß zur quantitativen Oxydation im leeren Rohr eine Mindestemperatur von 750° C notwendig ist, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases 5 ml/min beträgt. Diese Mindesttemperatur gilt jedoch nur unter der Bedingung, daß die organische Probe *langsam* vergast wird. Bei einer plötzlichen Vergasung, wie sie z.B. bei der Entflammung der Probe auftritt, kann im Mikroverbrennungsrohr (Innendurchmesser 8 mm) keine quantitative Oxydation erreicht werden. Bei leichtflüchtigen Proben (Siedepunkt unter 100° C) ist eine Abhilfe in der Weise möglich, daß man sie zunächst in einem eigenen Vergasungsgefäß vergast und das brennbare Gemisch in das Verbrennungsrohr leitet.

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen wurde ein Mikroverbrennungsrohr mit einem Innendurchmesser von 8 mm benützt. Dieses wurde in einem Langofen (Länge 16 cm) erhitzt. Im allgemeinen wurde die Temperatur von 100 zu 100° C erhöht. Lediglich im steilen Bereich der Verbrennungskurve betrug das Intervall 50° C. Die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases (Sauerstoff) wurde auf 5 ml/min eingestellt.

Versuche zu Abb. 1. 4 ml der gasförmigen Probe (Kohlenmonoxid, Methan, Äthylen und Wasserstoff) wurden in einer Mikrogasbürette abgemessen und im Verlaufe von 20 min dem Spülgas beigemischt. Die entstandene Wasser- bzw. Kohlendioxidmenge wurde gravimetrisch bestimmt. Das Ausmaß der Oxydation bei den jeweiligen Temperaturen ist in Abb. 1 eingetragen.

Versuche zu Abb. 2. Vor das Verbrennungsrohr wurde ein Vergasungsgefäß geschaltet. Dieses bestand aus einer Waschflasche (30 ml Inhalt), die oben eine Öffnung (mit Schliffstopfen) hatte. Hierauf wurden 4 mg Pentan (KP 35° C) in eine Capillare, die mit Trockeneis gekühlt war, aufgesaugt. Nach dem Wägen brachten wir die Capillare in das Vergasungsgefäß und erhitzten mit heißem Wasser, wobei das Pentan vergaste. Von Paraffin wurden 4 mg eingewogen und wie üblich nach PREGL vergast.

Versuche zu Abb. 3. Ziffer 1. Wir wogen 3,5 mg Benzol in eine Capillare ein und brachten diese in das Verbrennungsrohr. Die Vergasung erfolgte mit Hilfe eines Relais, das den Wanderbrenner steuerte (KAINZ[10]). Der Wanderbrenner wurde auf dieselbe Temperatur wie der Langofen eingestellt. Oberhalb 680° C trat Zündung ein, die das gesamte Reaktionsrohr erfaßte.

Ziffer 2. Zwischen dem Langofen und dem Probeschiffchen wurde ein Asbestpfropf angebracht und die Probe (Benzol) aus der Capillare vergast. In Abständen von 10 sec war etwa 10—15mal eine Zündflamme nach dem Pfropf zu beobachten.

Ziffer 3. Die Capillare mit der Einwaage wurde in das oben beschriebene Vergasungsgefäß gebracht und dieses mit Wasser erhitzt. Die Benzoldämpfe kamen durch das Spülgas in das Verbrennungsrohr und wurden dort oxydiert.

Versuche zu Abb. 4. Toluol, o- und m-Xylol, Phenantren, Nitrobenzol und Brombenzol haben wir wie üblich verbrannt. Bei Brombenzol wurde das gebildete Halogen mit Silber-Bimsstein (bei 450° C) absorbiert. Für die Absorption der Stickoxide (bei Nitrobenzol) verwendeten wir Mangandioxid.

Versuche zu Abb. 5 und 6. Die Äther wurden über Natrium getrocknet und destilliert. Zur Vergasung von Diäthyläther und n- und iso-Dipropyläther haben wir das obige Vergasungsgefäß benützt. Bei dem Versuch, Dipropyläther unmittelbar im Verbrennungsrohr zu vergasen, erfolgte eine explosionsartige Verbrennung unter Zertrümmerung des Rohres.

Zusammenfassung

Es wurde die Verbrennung im leeren Rohr, die gelegentlich bei der C-H-Bestimmung angewendet wird, untersucht. Von einer Anzahl Verbindungen wurden Verbrennungskurven angefertigt. Aus ihnen geht hervor, daß das niederste Glied einer homologen Reihe stets am schwersten verbrennbar ist. Im allgemeinen sind zur quantitativen Oxydation mindestens 750° C erforderlich (Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs 5 ml/min). Bei einer Entflammung der Probe (explosionsartige Vergasung) konnte selbst bei 950° C keine vollständige Oxydation erreicht werden. Als Abhilfe wird vorgeschlagen, den Verbrennungsraum vom Vergasungsraum durch einen Asbestpropf zu trennen bzw. leichtflüchtige Proben in einem eigenen Vergasungsgefäß zu vergasen.

Es wird weiterhin gezeigt, daß die Verbrennung im leeren Rohr eine Kettenreaktion ist. Die Lage der Oxydationskurve hängt vom Start der Reaktionskette ab; die Form der Oxydationskurve wird vom Verlauf der Kettenreaktion bzw. von deren Abbruch bestimmt. Es werden auch die Parallelen zwischen der Zündtemperatur und der Lage der Verbrennungskurve aufgezeigt.

Literatur

[1] Belcher, R., u. C. E. Spooner: J. chem. Soc. (London) **1943**, 313. — [2] Bone, W. A., u. R. E. Allum: Proc. Roy. Soc. (London) A **134**, 578 (1932). — [3] Clark, S. J.: Quantitative Methods of Organic Microanalysis, Butterworths Sci. Publ. London 1956, S. 55. — [4] Coward, H. F.: J. chem. Soc. (London) **1934**, 1382. — [5] Emeléus, H. J.: J. chem. Soc. (London) **1929**, 1733. — [6] Frank, C. E.: Chem. Reviews **46**, 155 (1950). — [7] Hinshelwood, C. N., u. H. W. Thompson: Proc. Roy. Soc. (London) A **118**, 170 (1928); **119**, 591 (1928). — [8] Ingram, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 690 (1951); vgl. diese Z. **135**, 73 (1952). — [9] Jost, W.: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Springer. 1939. — [10] Kainz, G.: diese Z. **166**, 427 (1959). — [11] Kainz, G., u. H. Horwatitsch: diese Z. **175**, 166, 272 (1960); **176**, 17, 175 (1960); **177**, 321, 344 (1960); **178**, 406 (1960/61). — Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 917; vgl. diese Z. **183**, 63 (1961). — Mikrochim.

Acta (Wien), im Druck. — [12] Kern, W., u. H. Willersinn: Angew. Chem. **67**, 573 (1955). — [13] Kopp, D., A. Kowalsky, A. Sagulin u. N. Semenoff: Z. physik. Chem. B **6**, 307 (1929). — [14] Newitt, D. M., u. A. E. Haffner: Proc. Roy. Soc. (London) A **134**, 591 (1932). — [15] Noller, C. R.: Chemistry of Organic Compounds. Philadelphia und London, W. B. Saunders Comp. 1955, S. 798. — [16] Norrish, R. G. W., u. E. J. Buckler: in Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. Schwab, 1. Band, S. 385, Springer Wien 1941. — [17] Norrish, R. G. W., u. S. G. Foord: Proc. Roy. Soc. (London) A **157**, 503 (1936).

Univ.-Dozent Dr. Gerald Kainz, Analyt. Institut der Universität, Wien IX., Währingerstr. 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. Carl Mahr, *Anorganisches Grundpraktikum.* 2., völlig neubearbeitete Auflage. XVI, 421 Seiten mit 82 Abb., 16 Mikroaufnahmen und mehreren Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1961. Kart. DM 28,—, Kunststoffeinband DM 31,—.

Die vorliegende zweite völlig neubearbeitete Auflage des anorganischen Praktikums stellt eine konsequente Weiterentwicklung auf dem Wege dar, die anorganische Grundausbildung des Chemikers und Naturwissenschaftlers weitgehend von der bisher üblichen qualitativ-analytisch ausgerichteten Praktikumsarbeit zu lösen. Dadurch wird einerseits die Möglichkeit gegeben, die qualitative Analyse in einer verkürzten modernen und praxisgerechten Form zu bieten, andererseits aber Stoff- und Methodenkenntnisse des Studierenden an Hand von Versuchen, Präparaten und größeren Einzelaufgaben (Ionenaustauscher, Papierchromatographie, Abtrennung von Radionukliden, Adsorptionserscheinungen usw.) auf eine breitere Basis zu stellen.

Der erste Teil des Buches, das in 24 Arbeitshalbtage eingeteilte Vorpraktikum, macht Chemiker, Lehramtskandidaten und Naturwissenschaftler mit den allgemeinen praktischen und theoretischen Grundlagen der chemischen Arbeitsweise vertraut. So lernt der Student schon in den ersten Wochen auch die wichtigsten quantitativ-analytischen Arbeitsweisen kennen und wird mit den heute in fast jedem Labor verwendeten Geräten (von der Spritzflasche bis zur Glaselektrode) bekannt gemacht. Gerade die Einteilung nach Arbeitshalbtagen erleichtert dem Anfänger die Arbeitseinteilung und vermeidet unnötige Zeitverluste.

Im Hauptteil werden Nichtmetalle und Metalle weitgehend den Gruppen des Periodensystems folgend abgehandelt, wobei sich Versuche, Präparate, Trennungen, Erläuterungen und Fragestellungen in sinnvoller Weise ergänzen. Der Student wird aufgefordert, Formelgleichungen und andere Fragen selbst zu erarbeiten; nur wenn er nicht weiterkommt, kann er im Anhang die Lösung finden.

Der dritte Teil bringt eine Einführung in die Anwendung organischer Reagentien, einen systematischen Trennungsgang für Kationen (auf einen Trennungsgang für Anionen wurde verzichtet, hier kommt man nach Ermittlung der wichtigsten Gruppen mit Einzelproben aus), ferner Analysenverfahren zum Spurennachweis. Es wird auch die qualitative Analyse mittels Papierchromatographie behandelt,

wobei der Student auf die wesentlichen Vor- und Nachteile dieser Methode hingewiesen wird und wie er sie sinnvoll zur Ergänzung des chemischen Trennungsganges heranziehen kann.

Im Anhang befinden sich Geräte- und Reagentienlisten, eine Bibliographie, Tabellen mit pK-Werten u. a. Sicherlich notwendig ist die Zusammenstellung über Erste Hilfe bei Unfällen.

Wenn man die präzisen Beschreibungen der Experimente liest, so spürt man die Erfahrung und die Sorgfalt, mit der diese ausgewählt und erprobt worden sind. Beispielsweise zeigt die H_2S-Entwicklung im Labor mittels Paraffin und Schwefel, wie hier an Stelle der altherkömmlichen Schwefelwasserstoffbereitung eine elegante neue Methode in Verbindung mit einer sauberen Arbeitstechnik getreten ist.

Man darf wünschen, daß sich vorliegendes Buch in weiterhin zunehmendem Maß an unseren Hochschulen durchsetzt, zumal da es sich gut zum Selbststudium eignet und die Arbeit des oft überlasteten Praktikumsassistenten auf das beste ergänzt. R. Fresenius

Zur Deuteriumbestimmung beschreiben R. N. Jones und M. A. MacKenzie[1] eine *verbesserte infrarot-spektralphotometrische Methode* in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Die Verff. haben die früher beschriebene, mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell Nr. 21, ausführbare Methode[2] durch Konstruktion eines einfachen Zellenhalters so verbessert, daß die Deuteriumbestimmung mit gleicher Genauigkeit[2] auch mit dem weiter verbreiteten Perkin-Elmer-Modell Nr. 137 ausgeführt werden kann. Die Konstruktion des neuen Zellenhalters und die Arbeitsweise (Isotopen-Verdünnung zur Vermeidung von Verlusten bei flüchtigen Substanzen) sind im Original genau beschrieben.

[1] Talanta (London) **7**, 124—126 (1960). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). — [2] Jones, R. N., u. M. A. MacKenzie: Talanta (London) **3**, 356 (1960); vgl. diese Z. **178**, 129 (1960). Klaus Brodersen

Zur photometrischen Bestimmung von Kupfer mit 2,4-Pentandiketon-dioxim, das mit diesem spezifische, blaue Chelate bildet, entwickeln A. H. I. Ben-Bassat und Y. Sa'at[1] folgende *Arbeitsweise.* Die Probe wird in Salpetersäure gelöst, so weit verdünnt, daß 1 ml der Lösung 0,5—1 mg Kupfer enthält und auf p_H 5—6 gebracht. Man mischt einen Teil der Lösung mit Acetatpuffer (Natriumacetat, ges. Lösung, und 60 g Essigsäure/l; p_H 5,5), 0,1 m wäßriger 2,4-Pentandiketon-dioximlösung (hergestellt nach Harries und Haga[2]) und Wasser im Verhältnis 1:1:2:1. Die Absorption des gebildeten Komplexes wird gegen Wasser bei 600 nm oder unter Verwendung eines geeigneten Orangefilters gemessen. Ist Nickel oder Kobalt zugegen, so muß die Messung bei 550 nm durchgeführt werden, da diese Elemente bei 600 nm ebenfalls eine Absorption zeigen. Man ermittelt den Kupfergehalt an Hand einer Eichkurve, die mit aliquoten Teilen einer Kupfer(II)-salzlösung bekannter Konzentration in der beschriebenen Weise aufzustellen ist. — Mg, Ca, Ba, Ce^{III}, Th, Mn^{II}, Zn, Cd, Al und Zr^{IV} stören die Reaktion nicht; hingegen stören Nickel und Kobalt, wenn ihr Mengenverhältnis zu Kupfer 3:1 bzw. 9:1 übersteigt. Zinn fällt bei p_H 5,5 aus. In Gegenwart von Chrom(III) und Eisen(III) kann Kupfer bestimmt werden. Die Konzentration an Chrom darf aber nicht größer als 0,01 m sein, und Eisen muß man mit Fluorid maskieren. Dieses verringert jedoch die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich. Es ist dann nur möglich, Lösungen mit einer Molarität von 0,01 oder mehr an Kupfer mit einem Fehler unter 4% zu bestimmen.

[1] Chemist-Analyst **49**, 108—109 (1960). — [2] Harries, C., u. T. Haga: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 550 (1898); **32**, 1191 (1899). Annemarie Hollstein

Für die colorimetrische Goldbestimmung mit Hilfe von Quecksilber(I)-chlorid[1] hat W. Dziedzianowicz[2] die Bedingungen gefunden, unter denen der *störende Einfluß von Eisen und Kupfer auf einfache Weise beseitigt* werden kann. Das Kupfer wird aus der Lösung der zu untersuchenden Probe in Königswasser nach NO_3^--Entfernung und nach entsprechender Verdünnung der restlichen Salzsäure mit Oxalsäure als Kupferoxalat gefällt. Aus dem Filtrat wird nach Entfernung der Cl^--Ionen das Gold durch Oxalsäurezugabe als Metall niedergeschlagen, während das Eisen im Filtrat verbleibt. Der abfiltrierte Gold-Niederschlag wird in mit Chlor gesättigter Salzsäure gelöst, die Lösung entsprechend mit Wasser verdünnt und zur eigentlichen colorimetrischen[1] Bestimmung verwendet. — *Ausführung.* Die genau eingewogene Menge der zu untersuchenden Probe (z. B. *vergoldete Transistorenteile*) wird auf dem siedenden Wasserbad in Königswasser gelöst, die Salpetersäure durch 2—3maliges Eindampfen mit Salzsäure vertrieben und der Salzsäuregehalt schließlich durch Eindampfen mit Wasser bis zur schwach sauren Reaktion (Universalpapier) herabgesetzt. Man filtriert, wäscht den etwa vorhandenen Rückstand gründlich mit 2%iger Salzsäure und fällt aus dem Filtrat samt der Waschsäure das Kupfer durch Zugabe von kristallisierter Oxalsäure bis zur Endkonzentration von etwa 5—10%. (Bei HCl-Konzentrationen $< 2\%$ wird mit dem Kupfer auch das Gold mitgefällt, bei HCl-Konzentrationen $> 2\%$ löst sich das ausgefällte Kupferoxalat zum Teil wieder.) Man läßt über Nacht stehen, filtriert dann und wäscht mit 2%iger Salzsäure. Das Filtrat samt der Waschflüssigkeit (Gold und Eisen enthaltend) wird auf dem Wasserbad mehrfach mit Wasser zu Trockne eingedampft, und nach Auflösung des Rückstandes in Wasser wird das Gold im Sieden mit der in der Lösung vorhandenen Oxalsäure als Metall gefällt. Der Gold-Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Man löst ihn dann vom Filter in verdünnter, mit gasförmigem Chlor gesättigter Salzsäure (1 + 1), vertreibt das Chlor sowie die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen mit Wasser und verdünnt in einem Meßkolben so, daß für die colorimetrische Bestimmung Goldkonzentrationen von 0,0002 bis 0,02 mg Au/ml vorliegen. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleich mit einer Farbskala zunächst grob, dann in einem Bereich, bei dem sich zwei benachbarte Proben um 0,001 mg Au unterscheiden. Die Arbeitsweise folgt der von Pierson[1]. Die Vergleichsproben enthalten 0,1 g Hg_2Cl_2 auf 5 ml. Der Vergleich erfolgt 10 min nach dem Herstellen der Proben. — Unter diesen Bedingungen beträgt der Analysenfehler höchstens 50% der Differenz zwischen zwei nacheinanderstehenden Skalaangaben, also höchstens $\pm$ 0,0005 mg Au abs., wenn 0,01—0,03 mg Au neben 400 mg Fe und etwa 50 mg Cu bestimmt werden.

[1] Pierson, G. G.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **6**, 437 (1934); vgl. diese Z. **103**, 292 (1935). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 827—829 (1960). [Polnisch]. Zentralamt für Maße und Gewichte, Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Der Murexidindicator für die chelatometrische Calciumtitration mit ÄDTA erleidet in stark alkalischem Medium ($p_H > 9$) schnelle, irreversible Zersetzung unter Ausbleichung. N. A. Ramaiah und R. K. Chaturvedi[1] finden, daß die Zersetzung eine Reaktion 1. Ordnung ist, die durch die Zugabe von organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Aceton) gehemmt wird. Es wird gezeigt, daß Murexid in 25%igem Äthanol wesentlich stabiler und demnach die Calciumtitration in diesem Medium genauer und bequemer durchführbar ist.

[1] Current Sci. **29**, 305—306 (1960). Dept. Phys. Chem., National Sugar Inst., Kanpur (Indien). E. Bankmann

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in hoch Mangan enthaltenden Salzschmelzen versetzen P. Povondra und R. Přibil[1] die Probelösung bei p_H 4,0—4,4 (Acetatpuffer) mit einem Überschuß an *Diaminocyclohexantetraessigsäure-*

lösung (DCTA-Lösung) und lassen die Lösung durch die Säule eines stark sauren Kationenaustauschers fließen. Calcium und Magnesium, die bei diesem p_H-Wert noch keine Chelatkomplexe bilden, werden auf der Säule zurückgehalten, während Mangan als stabiler Komplex durchfließt. Nach Elution des Calciums und Magnesiums mit einer genau gemessenen Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung (mit Boratpuffer auf p_H 12 gebracht) läßt sich die Summe Ca + Mg bestimmen, indem man den ÄDTA-Überschuß mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung (Eriochromschwarz T als Indicator) zurücktitriert. Zur Bestimmung von Calcium allein macht man mit KOH alkalisch und titriert mit 0,05 m $CaCl_2$-Lösung und Calcein als Indicator zurück. Im Original sind die Arbeitsweisen genau beschrieben.

[1] Chemist-Analyst **49**, 109—110 (1960). Akad. Wiss., Prag (ČSSR).
KLAUS BRODERSEN

Ein weiteres, von P. POVONDRA und R. PŘIBIL[1] beschriebenes Verfahren zur *Bestimmung von Calcium und Magnesium neben größeren Mengen Mangan* besteht darin, daß man das Mangan mit Kaliumcyanid maskiert. Dazu oxydiert man das Mn^{2+} zunächst in alkalischer, Triäthanolamin enthaltender Lösung quantitativ und setzt es dann mit KCN zum farblosen Komplex $[Mn(CN)_6]^{3-}$ um. Auf diese Weise können 80—100 mg Mangan, daneben auch Aluminium oder Spuren Eisen maskiert werden. — *Ausführung.* In einem 500 ml-Kolben verdünnt man 10—30 ml einer 20 Vol-%igen Triäthanolaminlösung mit 60 ml Wasser, wobei 10 ml der Triäthanolaminlösung für 30 mg Mn ausreichen. Auf je 10 ml Triäthanolaminlösung fügt man 5 ml 10%ige Natronlauge zu (p_H 12,5). In diese Lösung läßt man die zu analysierende Lösung unter Umrühren langsam zutropfen. Nach 3 min fügt man 3 g KCN hinzu und stellt mit Essigsäure auf p_H 11 ein (Farbumschlag Grün → Gelbbraun). Nach sofortigem Zusatz von 15 ml NH_4OH-NH_4Cl-Pufferlösung und 20 ml konz. Ammoniak gibt man zur Lösung eine bestimmte Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung und titriert den Überschuß mit Ca-Salz gegen Thymolphthalexon zurück (Blaufärbung). Der mittlere Fehler beträgt ±1,90%. — *Indicator.* Festes Gemisch aus Thymolphthalexon und KNO_3 (1:100).

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 311—314 (1961). Tschechoslov. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). LISELOTT JOHANNSEN

Zur Zinkbestimmung empfehlen F. SIERRA und C. SÁNCHEZ-PEDREÑO[1] die Titration mit *$Na_2BaÄDTA$* in Anwesenheit von Sulfat. Durch Verwendung des gemischten Barium-Natriumsalzes der Äthlyendiamintetraessigsäure wird die Pufferung unnötig, da keine H^+-Ionen entstehen. Es wird folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen: Die zu untersuchende Lösung wird auf p_H 6—7 eingestellt. Dann fügt man einige Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung (1 g mit Alkohol auf 100 ml; frisch herzustellen) zu und für 10 ml 0,05 m Lösung 10 ml 0,05 m Kaliumsulfatlösung, für eine 0,01 m Lösung 5 ml und für noch weiter verdünnte Lösungen 1—2 ml der Kaliumsulfatlösung. Die Lösung hat eine weinrote Färbung. Nun folgt die Titration mit 0,05 m oder 0,01 m Na_2Ba-ÄDTA-Lösung für die entsprechend molaren Zinksalzlösungen, während für 0,001 m und 0,0001 m Zinksalzlösungen 0,002 m und 0,001 m Na_2Ba-ÄDTA-Lösungen verwandt werden. Bei der Titration fällt zunächst Bariumsulfat aus. Im Äquivalenzpunkt tritt ein scharfer Farbumschlag nach blau ein. Bei Gegenwart von Cu^{2+} wird nach der Indicatorzugabe 1—5 ml 25%ige Thiosulfatlösung zugegeben. Bei Gegenwart von Fe^{3+} wird vor der p_H-Einstellung 1—2 g reinstes Natriumtartrat zugefügt. Der Fehler liegt zwischen 0 und +1,5%.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 767—774 (1960). Lab. Quím. Analít. Fac. Ci. Univ. Murcia (Spanien). IRMGARD PFITZER

Quecksilber. *Zu einer vereinfachten colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers* hat S. S. YAMAMURA[1] die Methode mit Dithizon nach H. FRIEDEBERG[2] wie folgt modifiziert: Eine Probe mit 50—300 *ug* Quecksilber wird nach Zugabe von 6—8 ml konz. Salpetersäure 5 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung in einem 50 ml-Meßkölbchen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung, die 5—30 *ug* Hg und nicht mehr als 2,25 mMol andere Metallionen enthalten, werden mit 20 ml Reagenslösung I (siehe unten) versetzt, auf p_H 2,75 ± 0,1 gebracht und in einem 125 ml-Scheidetrichter (Teflonküken, Polyäthylenstopfen) während 30 sec mit 10 ml 0,0011%iger Dithizonlösung in Xylol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser mehrmals gewaschen. Das Quecksilber wird dann durch Schütteln mit 5 ml 6 m Salzsäure, 5 ml 3 m Salzsäure und 2mal je 10 ml Wasser aus der organischen Phase herausgelöst. Zu den vereinigten Auszügen gibt man 5 ml Reagenslösung II (siehe unten) und stellt mit Ammoniak p_H 2,75 ± 0,1 ein. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in einem 125 ml-Scheidetrichter während 10—15 sec mit 10 ml 0,0011%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die organische Lösung wird in eine 1 cm-Küvette über einen Glaswollepfropfen im Auslaufrohr des Scheidetrichters filtriert und gegen eine Blindlösung bei 510 nm gemessen. Ist die Konzentration anderer Metallkationen gering, so kann das Ausschütteln in Xylol übergangen werden. — Quecksilbermengen bis herab zu $5 \cdot 10^{-6}$ Mol können erfaßt werden. Milligrammengen Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Al und U stören nicht. Die Methode wurde unter anderem zur *Bestimmung des Quecksilbergehaltes in Aluminium-Uran-Brennstoffelementen* angewendet. — *Reagenslösung. I.* Man löst 18,61 g ÄDTA, 47,25 g Chloressigsäure und 45,24 g Diammoniumcitrat in 1,5 l Wasser, bringt mit Ammoniak auf p_H 3,8—4 und verdünnt nach Filtrieren auf 2 l. *Reagenslösung II.* Man löst 18,6 g ÄDTA und 94,5 g Chloressigsäure in 600 ml Wasser, bringt mit Ammoniak auf p_H 7,0 ± 0,5 und füllt nach Filtrieren auf 1 l auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1896—1897 (1960). Atomic Energy Div., Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 305 (1955); vgl. diese Z. **148**, 200 (1955/56). R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Die reduktometrische Titration von Quecksilber(II) führt J. VULTERIN[1] mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid oder -bromid unter potentiometrischer Endpunktsanzeige durch. Der gebildete Jodo- bzw. Bromokomplex wird durch Hydrazin nach der Gleichung reduziert: $2\,K_2HgJ_4 - N_2H_4 - 4\,KOH = 2\,Hg - N_2 - 8\,KJ - 4\,H_2O$. Die mittlere Abweichung beträgt ±0,35% CN^-- und NH_4^+-Ionen stören. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 10—300 mg Hg versetzt man mit so viel festem KJ oder KBr, daß der ausgefallene Niederschlag sich eben wieder löst und gibt nach dem Verdünnen mit Wasser Kalilauge hinzu, bis die Konzentration daran bei Verwendung von KJ 23—33%, bei KBr 0,75—5% KOH beträgt. Anschließend titriert man mit 0,1 n oder 0,1 m Hydrazinsulfatlösung potentiometrisch unter Verwendung eines Platin-Kalomelelektrodenpaares. Die Platinelektrode behandelt man nach 20—30 Titrationen mit konz. Salpetersäure und glüht sie aus.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 317—320 (1961). Inst. chem. Ind., Ökonom. Fak., Techn. Hochschule Prag (ČSSR). G. DENK

Ein einfacher Apparat zur Neutronenanalyse von Bor wird von S. BOJIN[1] beschrieben. Die Neutronenquelle (Polonium — Beryllium) mit einem Fluß von $3 \cdot 10^5$ Neutronen/sec befindet sich in einem Paraffinblock von den Dimensionen 250 × 250 × 250 mm. Die so verlangsamten Neutronen durchwandern die in einer Glasschale in dünner Schicht aufgetragene Probe. Die nicht absorbierten Neutronen

aktivieren eine darüber befindliche Silbersonde, deren Aktivität dann mit Geiger-Müller-Zähler wie üblich gemessen wird. Der Apparat wird in 2 Varianten hergestellt, nämlich für Gehalte bis zu 5% B und für Gehalte bis zu 15% B. Man kann 0,2—4% B, bzw. 0,5—12% B mit relativen Fehlern von ± 15% messen. Ein Analytiker kann 10—11 Bestimmungen in 1 Std ausführen. Die Einzelheiten der Apparatur und der Schaltung sind in der Originalarbeit an Hand mehrerer Abbildungen ausführlich beschrieben.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 35—38 (1961) [Rumänisch]. H. KURTENACKER

Bei der Untersuchung der Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Eisen mit Eriochromcyanin haben M. BARRACHINA-GÓMEZ, L. GASCÓ-SÁNCHEZ und R. FERNÁNDEZ-CELLINI[1] die besten Ergebnisse mit dem folgendermaßen hergestellten *Reagens* erzielt: 1 g Eriochromcyanin Fluka wird in Wasser gelöst und mit 10 g Hydroxylaminochlorhydrat Riser p.a. versetzt. Man verdünnt mit Wasser auf 900 ml, stellt mit Ammoniak auf p_H 5,5 ein und füllt auf 1 Liter auf. Das Reagens wird 1 Tag nach seiner Herstellung verwendet. — *Arbeitsweise.* In Meßkölbchen von 100 ml gibt man die Al-Lösung, 50 ml 5%ige Thioglykolsäurelösung (p_H 6), 25 ml Reagenslösung und 10 ml Pufferlösung (320 g Ammoniumacetat/l, mit Ammoniak und Essigsäure auf p_H 6 eingestellt) und verdünnt auf 100 ml. Die Absorptionsmessungen werden bei 538 nm gegen einen Blindwert der Reagentien durchgeführt. Die Absorption ist etwas geringer als bei der nicht entfärbten Reagenslösung. Sie folgt dem Beerschen Gesetz und wird durch die Zeit weniger beeinflußt. Unter p_H 4,5 wird kein Al-Lack gebildet. Weiterhin werden der Einfluß von Temperatur, Ionenstärke und der Konzentration von Thioglykolsäure und Fe^{2+} untersucht. Tabellen und Kurven geben über die Ergebnisse Auskunft.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **56**, 861—868 (1960). Junta, Energia Nuclear, Div. Quím., Sección Quím. Analít. (Spanien). IRMGARD PFITZER

Zur chelometrischen Titration Seltener Erden wird von G. ASENSI-MORA[1] folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen: Die zu untersuchende Probe der Seltenen Erden wird zunächst mit 2 n Natronlauge und zum Schluß mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 4—5 eingestellt. 10 ml einer Na-acetat/Essigsäure-Pufferlösung werden zugegeben. Dann verdünnt man mit bidest. Wasser auf 50 ml und fügt 2—3 ml einer 10^{-3} m Brenzcatechingrün-Lösung zu. Die Lösung färbt sich zart olivgrün. Man titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung aus einer Mikrobürette. Die Lösung wird mit einem magnetischen Rührer gerührt. Der Farbumschlag tritt nach Zartblau auf. Aus den Tabellen ergeben sich folgende Fehler Y^{3+} 0,80—0,11%; La^{3+} 0,95 bis 0,35%; Nd^{3+} 1,60—0,17%; Gd^{3+} 1,28—0,13%; Er^{3+} 1,20—0,48%.

[1] Inform. Quím. analít. **14**, 121—136 (1960). Anorg.-chem. Lab., Polytechn. Inst., Zürich (Schweiz). IRMGARD PFITZER

Zur Bestimmung von Cer(IV) haben F. PINO-PÉREZ, F. BURRIEL-MARTÍ und J. VALERO[1] die colorimetrische Bestimmung mit *5-Vanillin-2-thiohydantoin* vorgeschlagen. Das im allgemeinen als $CeO_2 \cdot H_2O$ vorliegende Ce wird in Schwefelsäure gelöst, so daß etwa 1 mg/ml vorhanden ist und die Lösung etwa 1 n im Säuregehalt ist. Ein aliquoter Teil der Probelösung mit 1—7 mg Ce^{IV} wird mit 25 ml Reagenslösung (0,025%ige Lösung von 5-Vanillin-2-thiohydantoin in Methanol) versetzt und mit dest. Wasser auf 50 ml verdünnt. Die optische Dichte wird bei 520 nm innerhalb 1 Std gemessen. Eine Eichkurve wird immer wieder neu hergestellt. — Bei der Reaktion stören die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle (durch Sulfatfällung) sowie Oxydationsmittel (Vanadat, Dichromat, Permanganat).

Es werden Untersuchungen über die Stabilität der Färbung, den Einfluß der Konzentration, des p_H und von Lösungsmitteln durchgeführt.

[1] Inform. Quím. analít. **15**, 1—13 (1961). Depart. Quím. Anal. del C.S.I.C. Madrid y La Laguna (Spanien). IRMGARD PFITZER

Thorium. *Die colorimetrische Bestimmung von Thorium mit 2-(p-Sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (SPADNS) wird von J. A. COOPER und M. J. VERNON[1] nachgeprüft. In Übereinstimmung mit G. BANERJEE[2] wird das Absorptionsmaximum bei 580 nm gefunden. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 2,6 und 3,6; gewählt wurde p_H 3,1, welches durch 3,5 ml 0,01 n Salzsäure in 25 ml eingestellt werden kann. Bis zu 100 μg Th genügt 1 ml der 0,1%igen SPADNS-Lösung. Die Farbe der blauvioletten Komplexverbindung mit dem Molverhältnis Th:SPADNS = 1:1 ist nach 1 Std voll entwickelt und bleibt mindestens 24 Std stabil. 10 μg Th lassen sich noch erfassen. Größere Mengen Acetationen stören.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 351—354 (1960). Dept. Geophysics, Res. School of Phys. Sci., Australian Nat. Univ., Canberra A.C.T. (Australien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 56 (1957); vgl. diese Z. **157**, 366 (1957).
G. DENK

Als Indicatoren bei ÄDTA-Titrationen zur Thoriumbestimmung eignen sich nach Untersuchungen von E. G. OWENS II und J. H. YOE[1] die beiden Farbstoffe *Natriumsalz der 2-Chinizarinsulfonsäure* (I) und *Dikaliumsalz der 2-Phenoxychinizarin-3,4'-disulfonsäure* (II). Wegen der Möglichkeit, die Titration mit II als Indicator im p_H-Bereich 1,4—3,4 ausführen zu können, ist II dem Indicator I vorzuziehen, weil I nur im p_H-Bereich 2,0—3,4 wie das bisher übliche „*Alizarinrot S*" (p_H-Bereich 2,2 bis 3,4) verwendbar ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 321—324 (1960). Pratt Trace Anal. Lab., Dept. Chem., Univ. Charlottesville, Va. (USA). KLAUS BRODERSEN

Uran läßt sich spektralphotometrisch mit dem *Kaliumsalz des p-Carboxydibenzoylmethans* als Reagens bestimmen, berichten Y. YAMANE und T. YOSHIDA[1]. Man fügt zu 10 ml der neutralisierten Probelösung mit 1—11 μg/ml Uran im 25 ml-Meßkolben je 1 ml 0,1%iger Kaliumcyanid- und 0,01 m ÄDTA-Lösung, setzt 10 ml 0,05%ige Reagenslösung in einer Borax-Borsäure-Pufferlösung von p_H 7,5 zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, erhitzt 10 min im Wasserbad auf 50°C und photometriert bei 400 oder 410 nm gegen eine Blindprobe. Der molare Extinktionskoeffizient bei 400 nm beträgt 23000, der optimale Bereich für die Bildung des 2:1-Chelates liegt zwischen p_H 7,3 und 7,8. Das Beersche Gesetz ist in dem angegebenen Bereich gültig. Nach dieser Vorschrift können 5 μg Uran neben 1 bis 5 μg/ml anderer Metalle bestimmt werden, ohne daß eine vorherige Abtrennung notwendig ist.

[1] Jap. Analyst **9**, 763—769 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharm. Fac., Univ. Chiba (Japan). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von 5—200 μg Uran aus wäßrigen und organischen Phasen von Extraktionsprozessen (flüssig-flüssig) aus *Mineralien* und aus *Extraktionsrückständen* ist nach J. A. BLAY[1] möglich, indem man eine chromatographische Abtrennung des Urans an aktivierter Cellulose durchführt und anschließend die Färbung des Thiocyanatkomplexes in wäßrigem Medium spektrophotometrisch auswertet. Die Genauigkeit beträgt $\pm 4\%$. — Die Chromatographiersäule hat eine Länge von 33 cm und einen Durchmesser von 1,3 cm. Sie wird zu $^3/_4$ mit aktivierter Cellulose gefüllt, die wie folgt hergestellt wird: 2,5 l 5%ige Salpetersäure in Äther

werden zum Sieden erhitzt, 400 g Pulpe aus Whatman-Papier Nr. 1 zugefügt, 3 min gekocht, filtriert, zweimal mit 1 Liter Wasser, dann mit 500 ml Äthanol und schließlich mit 1 Liter Äthyläther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Proben werden nach Säureaufschluß in Lösung gebracht, mit Cellulosepulpe und 5%iger Salpetersäure in Äther, die auch als Elutionsmittel verwendet wird, homogen vermischt und so auf die Säule gebracht. Man eluiert mit 3—4 ml/min und fängt 300 ml in einem Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Wasser auf. Der Äther wird abgedampft, die organische Substanz durch Abrauchen zerstört und die Lösung im 25 ml-Kolben mit 1 ml 6 m Salzsäure, 1 ml 4%iger Zinn(II)-chloridlösung und 10 ml 8 m Ammoniumthiocyanatlösung versetzt. Dann mißt man die Extinktion nach 6 min gegen eine Blindprobe bei 360 nm.

[1] An. Asoc. quím. argent. **48**, 89—100 (1960). Comisión Nacional de Energía Atómica, Dep. Quím., Div. Quím. Ind. (Argentinien) IRMGARD PFITZER

Eine Methode zur Bestimmung von Uran und Thorium nebeneinander (auch in *Erzproben*), bei der die Elemente durch Mesityloxid-Extraktion getrennt und einzeln *spektralphotometrisch* mit „*Arsenazo*" [Trinatriumsalz der 3-(2-Arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure] als Reagens bestimmt werden, beschreiben H. P. HOLCOMB und J. H. YOE[1]. — *Arbeitsweise.* Man wägt so viel von der Probe ein, daß ein aliquoter Teil der Probelösung von 5 ml 10 bis 38,5 ppm Uran und Thorium zusammen enthält. Die besten Resultate werden erhalten, wenn das Uran-Thorium-Verhältnis zwischen 5:1 und 1:5 liegt. Man überführt zunächst in die Nitrate, macht 1 n salpetersauer, setzt zu 10 ml der so behandelten Probelösung 8 g Lithiumnitrat zu, löst alles unter Erwärmen, läßt abkühlen, fügt 13 ml Mesityloxid [$(CH_3)_2C = CHCOCH_3$] zu, schüttelt 30 sec, läßt 1 min stehen und trennt die wäßrige, das Uran enthaltende Phase ab. Die organische Phase wird 3mal mit je 10 ml einer mit $LiNO_3$ gesättigten 1 n Salpetersäure gewaschen und anschließend das Thorium mit 10 ml Wasser aus der organischen Phase rückextrahiert. Einen aliquoten Teil dieser wäßrigen Thoriumnitratlösung verdünnt man auf 50 ml (2,0—6,9 ppm Thorium enthaltend), neutralisiert mit 20%iger Natronlauge auf p_H 1,5—3,0, setzt 10 ml Pufferlösung p_H 0,8 (3,8 g KCl + 8,5 ml konz. Salzsäure, auf 1 l verdünnt) zu, gibt 2 ml einer $2{,}14 \cdot 10^{-3}$ m Reagenslösung (606,0 mg/500 ml) zu, verdünnt auf 50 ml und photometriert bei 565 nm gegen eine Blindprobe. — Zur *Uranbestimmung* neutralisiert man die nach der Extraktion des Thoriums mit Mesityloxid zurückbleibende wäßrige Phase mit 20%iger Natronlauge bzw. konz. Salpetersäure auf p_H 2,5—5,5, setzt 10 ml einer $2{,}14 \cdot 10^{-3}$ m Reagenslösung und 10 ml Pufferlösung p_H 8,6 (nach H. P. HOLCOMB und J. H. YOE[2]) zu, verdünnt auf 50 ml und photometriert bei 596 nm gegen eine Blindprobe. Es ist auch möglich, die Summe Uran + Thorium bei p_H 8,5 zu bestimmen und den wie oben ermittelten Thoriumgehalt bei der photometrischen Uranbestimmung durch Subtraktion zu berücksichtigen.

[1] Microchemic. J. **4**, 463—480 (1960). Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] Analyt Chemistry **32**, 612 (1960); vgl. diese Z. **179**, 368 (1961).

KLAUS BRODERSEN

Die Abtrennung des Urans in Gegenwart größerer Mengen Sulfationen von Fe, Cr, Al, Mg, Zn, Ni, Cd und anderen Elementen aus schwefelsauren Lösungen (z. B. aus dem Aufschluß von *Uranerzen*) führen T. ADAMSKI und C. DEPTUŁA[1] mit Hilfe der Extraktion der sauren wäßrigen Phase mit Tri-n-octylamin aus. Die Verteilungskoeffizienten aller angeführten Elemente sind viel kleiner als der des Urans, so daß die Extraktion eine starke Anreicherung von Uran ermöglicht. Aus dem Extrakt kann das Uran mit Ammoniumnitrat-Salpetersäure-Gemisch rückextrahiert werden. In der wäßrigen Phase maskiert man noch vorhandene

Beimengungen mit ÄDTA und fällt das Uran mit Oxin. Dreimalige Extraktion und fünfmalige Rückextraktion haben sich als hinreichend erwiesen. — *Ausführung.* a) Zur *Uranbestimmung in sulfathaltigen Aufschlußlösungen* werden 200 ml der zu untersuchenden Lösung (annähernd 0,3 g Uran neben größeren Mengen Eisen, Chrom, Aluminium, Calcium, Blei, Nickel, Wismut und anderer Elemente in Liter enthaltend) mit 3mal 25 und einmal 20 ml 0,1 m Tri-n-octylaminlösung (35,37 g reiner Substanz in 1 Liter Petroleum lösen, das 3 Vol-% von n-Octanol enthält) extrahiert. (Die in der wäßrigen Phase zurückgebliebene Menge von Uran kann gegebenenfalls auf fluorimetrischem Weg zur Ermittlung der Extraktionsausbeute erfaßt werden.) Die vereinten organischen Phasen werden dann 5mal mit 1 m Ammoniumnitrat + 0,1 m Salpetersäurelösung im Volumenverhältnis 2:1 gewaschen, die gesamte wäßrige Phase wird auf 100 ml eingeengt. Dieser Probe werden 10 ml 10%ige ÄDTA-Lösung zugefügt und mit Ammoniak bis zur gelben Färbung von Methylrot alkalisch gemacht. Man fügt 25 ml 20%ige wäßrige Ammoniumacetatlösung hinzu, stellt mit Ammoniak p_H 5,1 ein, verdünnt auf 180 ml und fällt bei 70° C mit 10 ml 4%iger äthanolischer 8-Hydroxychinolinlösung. Man rührt kurze Zeit auf dem Wasserbad bei 30—40° C und filtriert nach dem Abkühlen durch eine Glasfritte Nr. 4. Der Niederschlag wird mit 100 ml 0,01%iger wäßriger 8-Hydroxychinolinlösung gewaschen, etwa 2 Std bei 110° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. — b) Zur *Uranbestimmung in Erzen* werden 100 g von vermahlenem zu untersuchendem Uranerz mit 1 g Braunstein und 150 ml 8%iger Schwefelsäure etwa 5 Std bei 80° C digeriert. Der zurückgebliebene Niederschlag wird durch einen Büchner-Trichter abgesaugt und dreimal mit je 100 ml 0,01 n Schwefelsäure gewaschen. Das anfallende Filtrat wird samt der Waschflüssigkeit auf 100 ml eingeengt; der im Lauf des Eindampfens neugebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 0,01 n Schwefelsäure gewaschen. Das Filtrat wird samt der Waschflüssigkeit in einen 250 ml-Meßkolben zur Marke mit Wasser verdünnt und weiter wie oben die Uranbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf ± 0,4% reproduzierbar und stimmen mit anderen Uranbestimmungsmethoden gut überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 843—850 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Institut für Kernforschung, Akademie der Wissenschaften, Warszawa (Polen).

M. Hřivnáč

Die chromatographische Trennung der verschiedenen Oxydationsstufen von Plutonium haben R. Gwóźdź und S. Siekierski[1] bearbeitet. 0,02—0,04 ml der salpetersauren Probelösung mit etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g Pu, die als Pu^{III}, Pu^{IV}, Pu^{VI} und durch Hydrolyse daraus in kolloidaler Form vorliegen können, werden auf eine Säule aus Kieselgur aufgebracht. Anschließend wird mit 0,5—1 m Salpetersäure mit einer Geschwindigkeit von 4 Tr./min eluiert. Jeder 5. Tr. wird auf einem Aluminiumblech aufgefangen und die α-Aktivität gemessen. Die einzelnen Wertigkeitsstufen unterscheiden sich deutlich in der Eluiergeschwindigkeit. Die Säule von 3 mm Durchmesser und 11 cm Länge, die mit etwa 0,3 g Kieselgur gefüllt ist, wird zunächst mit Dichlordimethylsilan behandelt und dann mit 0,18 ml Tributylphosphat beladen. Es ist auch möglich, Pu von U zu trennen und zwar noch im Verhältnis $1:10^6$, wenn mit Lösungen eluiert wird, die 3 m an Salpetersäure und 0,05 m an Hydroxylammoniumperchlorat sind.

[1] Nukleonika (Warszawa) **5**, 671—676 (1960). Polish Acad. Sci., Inst. of Nuclear Res., Warschau (Polen).

G. Denk

Die papierchromatographische Mikrobestimmung von Cyanid in Gegenwart von CNS^-, Cl^- und Br^- nach W. Kielczewski und J. Tomkowiak[1] beruht auf der Tatsache, daß *mit Silberdithizonat imprägniertes Papier* durch Cyanidionen ent-

färbt wird. Die Größe der entstandenen weißen Flecken ist der aufgegebenen Cyanidmenge proportional. — *Durchführung der Analyse.* Filterpapier Whatman Nr. 1 und Schl. & Sch. Nr. 2043b wird längs der schmaleren Kante in 8 cm breite Streifen geschnitten, die man zu einer Rolle zusammenheftet und in eine 0,02%ige Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff eintauchen läßt, die den Boden eines Kristallisationsgefäßes mit Deckel etwa 2 mm hoch bedeckt. Ist das ganze Papier mit der Lösung befeuchtet, wird es bei Zimmertemperatur im Dunkeln getrocknet, darauf in eine 0,01 n Silbernitratlösung getaucht und ständig bewegt, bis die Farbe des Papiers von Grün nach Violett-rosa umgeschlagen ist. Danach wird mit dest. Wasser gewaschen und wie oben getrocknet. Das so vorbereitete Papier ist 3 Monate haltbar, wenn man es sorgfältig verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. Bei der eigentlichen Chromatographie wird das Papier noch 1mal geschnitten (1,4 × 8 cm) und 15 mm vom Rand entfernt eine Startlinie gezogen. Mit einer Mikropipette (4 μl) trägt man die Substanzmenge auf und entwickelt aufsteigend mit Kalilauge (H_2O:KOH = 40:1). Anschließend taucht man das noch feuchte Chromatogramm in ein Bad von Isopropylalkohol, der mit 0,1 n Kalilauge imVerhältnis 20:1 alkalisch gemacht ist. Dabei werden die Umrisse der Flecken schärfer. Nach dem Trocknen (wie oben) werden die Flecken mit Millimetertransparentpapier ausgemessen. Zur Auswertung stellt man sich Vergleichslösungen frisch her und stellt eine Eichkurve auf.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 889—892 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrstuhl f. Allg. Chem., Landwirtsch. Hochschule, Posen. H.-J. Drewitz

Zur Bestimmung von Germanium arbeitete G. J. Abel jr.[1] nach folgendem *Verfahren.* Unlösliche Proben werden in einem Nickeltiegel unter Verwendung von 1—2 g Ätznatron und 5—6 g Natriumperoxid bei Rotglut geschmolzen; Germaniumkonzentrate kocht man 3—5 min in 15 ml 25%iger Natronlauge, versetzt mit 30 ml 5%igem Wasserstoffperoxid und kocht erneut; metallische Proben werden in einem Gemisch von 15—20 ml Salpetersäure und 10 ml Schwefelsäure bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. — Man überführt die auf die eine oder andere Art erhaltene Probelösung in eine Destillationsapparatur, verdünnt auf 85—90 ml und versetzt mit 0,3 g Kaliumpermanganat. Das Auffanggefäß wird mit 125 ml 30%iger Salzsäure, 10 g Natriumhypophosphit und 10 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure beschickt. Man verbindet die Apparatur und versetzt den Kolbeninhalt mit 120 ml 12 n Salzsäure. Bei der Destillation werden 70—75 ml des Destillates aufgefangen. Nach Spülen des Kühlers mit wenig Wasser und Zugabe von 1 bis 2 Siedesteinen in die Vorlage wird diese mit einem Reduktionsaufsatz verschlossen und geschüttelt. Anschließend erhitzt man 5—10 min zum Sieden, bringt das Heberröhrchen in ein Becherglas mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und kühlt die Lösung in einem Wasserbad auf 15—20° C ab. Nach Entfernen des Reduktionsaufsatzes fügt man zur Probelösung 3—5 ml 0,5%ige Stärkelösung und titriert sofort (zweckmäßig unter magnetischem Rühren) mit Kaliumjodatlösung (0,4 g Natriumcarbonat + 3,0 g Kaliumjodat + 40 g Kaliumjodid auf 1 l), bis die Blaufärbung 10—15 sec bestehen bleibt. Die Kaliumjodatlösung wird gegen eine Germaniumstammlösung eingestellt, die wie folgt herzustellen ist: Man glüht 5 g reines Germaniumdioxid 30 min bei 800° C, kühlt im Exsiccator ab, überführt 3,458 g in einen 1 l-Meßkolben, versetzt mit 15—20 g Ätznatron, 150—200 ml Wasser, erhitzt bis zum vollständigen Lösen und füllt nach Abkühlen mit Wasser auf. — Die beschriebene Methode ist einfach, und die Ergebnisse sind genau (durchschnittlicher Fehler ±0,2%).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1886—1887 (1960). Central Res. Labs., Amer. Smelting and Refining Co., South Plainfield, N. J. (USA). Annemarie Hollstein

Titan läßt sich neben Niob und Tantal chelatometrisch mit PAN als Indicator bestimmen, wenn man mit einem Überschuß eingestellter *1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure*-Lösung (DCTA-Lösung) bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid versetzt und mit Kupferlösung zurücktitriert, berichten E. Lassner und R. Scharf[1]. — *Arbeitsweise.* Die 5—20 mg Titan in stark schwefelsaurer Lösung enthaltende Probe wird mit 1—2 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und einem gemessenen Überschuß 0,05 m DCTA-Lösung (17,3173 g/l) versetzt. Nach Zugabe von 2—3 g Natriumacetat verdünnt man mit Wasser auf 150 ml, bringt den p_H-Wert mit Ammoniak auf 5,0—5,2, setzt bei 70—90°C 7—8 Tr. einer 0,1%igen alkoholischen PAN-Indicatorlösung zu und titriert mit 0,05 m Kupfersulfatlösung (12,485 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$/l) von gelber nach rotvioletter und anschließend mit 0,05 m DCTA-Lösung auf gelbe Färbung. Die Titrationen müssen langsam ausgeführt werden. Die Konzentration soll 15 mg Titan/300 ml Lösung nicht überschreiten. — Der relative Fehler beträgt 0,1—0,5%.

[1] Talanta (London) **7**, 12—17 (1960). Metallwerk Plansee A.G., Reutte, Tirol (Österreich). Klaus Brodersen

Die Reaktion von 2,2',4'-Trihydroxyazobenzol-5-sulfonsäure mit Zirkonium untersucht M. H. Fletcher[1]. Durch Aufnahme des Absorptionsspektrums bei 490 nm, in einzelnen Fällen auch bei 429,5 nm, bei verschiedener Salzsäurekonzentration ergibt sich, daß 2 Komplexe mit den Molverhältnissen Zr: Farbstoff = 1:1 und 1:2 gebildet werden können. In beiden Verbindungen tritt das Zirkonium als brückenbildendes Element zwischen zwei o-ständigen OH-Gruppen auf. Die Stabilitätskonstante für den 1:1-Komplex ergibt sich zu $[Zr(HD)^{+}]/[Zr^{4+}] \cdot [HD^{3-}] = 1{,}42 \cdot 10^{19}$, für den 1:2-Komplex zu $[Zr(HD)_2^{2-}]/[Zr^{4+}] \cdot [HD^{3-}]^2 = 2{,}39 \cdot 10^{34}$. Die Bildung der Verbindungen ist von der Chloridkonzentration abhängig, mit steigender Konzentration wird der 1:2-Komplex begünstigt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1827—1836 (1960). U.S. Geol. Survey, Washington, D. C. (USA). G. Denk

Elementarer Schwefel kann nach G. Ingram und B. A. Toms[1] mit farblosem Natriumsulfid nachgewiesen werden, wobei Polysulfid entsteht, das mit Aceton eine Blaufärbung gibt. Die Nachweisgrenze beträgt 6 µg bei einer Verdünnung von 1:30000. — *Arbeitsweise.* 1 Tr. der S-haltigen Probe wird in einem 1 ml-Tiegel mit 1 Tr. einer 2%igen Na_2S-Lösung und mit 0,5 ml Aceton versetzt. Eine Blau- oder Grünblaufärbung zeigt elementaren Schwefel an. Feste Gemische, die Schwefel enthalten, extrahiert man mit 3—4 Tr. Äthanol, erwärmt und ergänzt, wenn nötig, das Äthanol. Dann gibt man 1 Tr. Na_2S-Lösung und 0,5 ml Aceton zu dem gekühlten Extrakt.

[1] Analyst **85**, 766 (1960). Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks. (England). G. Kainz

Eisen. I. M. Kolthoff und B. B. Bhatia[1] berichten über eine Verbesserung der *amperometrischen Titration von Eisen(II)* an der rotierenden Platinelektrode (0,2 cm² Oberfläche, 600 U/min), die auch eine präzise Analyse von $2 \cdot 10^{-5}$ m Eisenlösung ermöglicht. Im wesentlichen besteht die Verbesserung in einer Verwendung von Cerlösung zur Oxydation an Stelle von Dichromatlösung[2] und in der Zugabe von Eisen(II)-phenanthrolin (Ferroin), dessen Oxydation durch überschüssiges Cer durch einen scharfen Anstieg des Diffusionsstroms bei +0,65 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode angezeigt wird. Bei Korrektur um den Blindwert (Titration reiner Ferroinlösung in 1 n Schwefelsäure) von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ m/Äquiv. Cer in 50 ml 10^{-4} m Ferroinlösung wird bei Titration von 50 ml Eisenlösung mit Zusatz

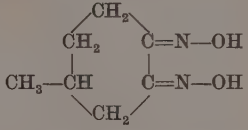
von 1 ml 0,01 m Ferroinlösung bei Konzentrationen oberhalb $5 \cdot 10^{-5}$ m an Eisen stets ein Fehler unter 1%, bei einem Eisengehalt von nur $2 \cdot 10^{-5}$ m ein solcher von −1,3% festgestellt. Als besonderer Vorteil der Methode ist hervorgehoben, daß die Genauigkeit der Analyse auch durch einen 5fachen Arsentrioxidgehalt nicht herabgesetzt wird.

[1] Microchem. J. **4**, 451–457 (1960). School of Chem., Univ., Minnesota, Minneapolis, Minn. (USA). — [2] Kolthoff, I. M., u. D. R. May: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 208 (1946); vgl. diese Z. **128**, 317 (1948). K. Cruse

Nickel. D. Kyriacou[1] hat mitgeteilt, daß sich bei der *Polarographie des Nickels* der Maximumstrom I_e an der Tropfelektrode bei Verwendung von Metallkationen (Ba, Ca, Mg) als Unterdrücker durch die Beziehung $I_e = -k\sqrt{C} + I_m$ wiedergeben läßt (mit C als Unterdrückerkonzentration, I_m als Maximumstrom ohne Unterdrückerzugabe und k als Konstante), und daß diese Beziehung, wie an Versuchen mit $2-4 \cdot 10^{-3}$ m Ni-Lösungen in 0,1 m KCl-Lösung belegt wird, stets gilt, wenn die Capillardaten konstant gehalten werden und dafür gesorgt ist, daß die Änderung der totalen Ionenkonzentration in der Lösung gegenüber derjenigen der Unterdrückerkonzentration praktisch Null ist (hohe KCl-Konzentration!). Die Gleichung wird auf ihren Zusammenhang mit der elektrochemischen Doppelschicht untersucht und ohne Benutzung einer der bisher bekannten Maximumtheorien gedeutet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1893–1894 (1960). Aerojet-General Corp., Sacramento, Calif. (USA). K. Cruse

1–10 mg Nickel lassen sich *gravimetrisch mit 4-Methylnioxim* als Reagens



bestimmen, berichtet R. E. Longo[1]. Man versetzt die 1–10 mg Nickel in 25 bis 150 ml saurer Lösung (p_H 1) enthaltende Probe bei 60°C mit 2 ml gesättigter (0,34%iger) wäßriger Reagenslösung je Milligramm Nickel, fügt Ammoniaklösung bis zum Auftreten einer Trübung zu, versetzt mit $^1/_{10}$ des Volumens an 20%iger Ammoniumacetatlösung, läßt 30–45 min bei 60°C stehen, filtriert, wäscht 2mal mit warmem Wasser, trocknet 1 Std bei 120°C und wägt (Faktor 0,1590). Es wurde ein mittlerer Fehler von 0,8–2% gefunden.

[1] Microchem. J. **4**, 527–530 (1960). Com. iberoameric. Norm., Inst. Invest. Microquim., Rosario (Argentinien). Klaus Brodersen

Zwei gebräuchliche Verfahren zur Abtrennung des Platins und Rhodiums vom Iridium wurden von K. W. Lloyd und D. F. C. Morris[1] radiometrisch unter Verwendung von radioaktivem ^{192}Ir überprüft. — Bei der klassischen Methode von R. Gilchrist und E. Wichers[2] werden Rh und Ir mit $NaBrO_3$ als wasserhaltige Dioxide ausgefällt, wobei Pt in Lösung bleibt. Nach Lösen des Niederschlages in Salzsäure fällt man zuerst Rh durch Reduktion mit $TiCl_3$ und schließlich Ir mit $NaBrO_3$. Die Contamination der Pt- und Rh-Niederschläge durch Ir ist relativ gering (0,1–0,3% der vorgegebenen Ir-Menge im Pt-Niederschlag, 0,3–0,8% im Rh-Niederschlag). Die Rh-Ir-Trennung ist jedoch ziemlich zeitraubend; besonders die vollständige Entfernung des Ti-Überschusses mit Kupferron ist schwierig, was

dazu führt, daß die Auswaagen der beiden Elemente bis zu 3% höher liegen als die vorgegebenen Mengen. Bessere gravimetrische Ergebnisse sind zu erhalten, wenn die Endniederschläge nochmals mit Flußsäure-Salpetersäure behandelt werden. — Bei dem neueren Verfahren von S. T. Payne[3] werden die drei Elemente durch Verteilungschromatographie auf einer Cellulosesäule mit sauren Lösungen von Methylisobutylketon voneinander getrennt. Bei relativ geringem Zeitaufwand ist die Ir-Contamination im Pt-Niederschlag sehr gering (weniger als 0,1%), im Rh-Niederschlag etwas höher (0,3—1%). Wichtig für eine saubere Trennung ist die vorhergehende quantitative Überführung der drei Elemente in die Chlorosäuren sowie die Abwesenheit von Ammoniumionen.

[1] Talanta (London) **7**, 117—120 (1960). Dept. Chem., Brunel College of Technol., London (England). — [2] J. Amer. chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **109**, 123 (1937). — [3] Analyst **85**, 698 (1960). K. H. Neeb

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die colorimetrische Bestimmung von Dodecylguanidinacetat-Rückständen auf Obst beschreiben W. A. Steller, K. Klotsas, E. J. Kuchar und M. V. Norris[1]. Die Substanz (*Cyprex 65 W* oder *Dodine*) ist ein Fungicid gegen Venturia inaequalis (Cke.) wint., Venturia pirina (Aderh.) und Coccomyces hiemalis (Hig.). Sie kann in Mengen von 0,2—2,6 ppm/50 g auf und in *Äpfeln, Apfelblättern, Birnen* und *Sauerkirschen* nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise für Oberflächenrückstände auf Äpfeln.* Man schüttelt eine größere Menge Äpfel 1 Std mit einer entsprechenden Menge Methanol, filtriert und verwendet eine Menge des Extraktes zur Bestimmung, die 20—60 μg Dodine enthalten soll. Man füllt die Probe mit Methanol auf 100 ml auf, setzt 1 ml konz. Salzsäure sowie 80 ml 10%ige Kochsalzlösung zu und extrahiert zweimal mit je 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungsmittelschichten werden verworfen. Sind sie getrübt oder setzen sie sich schlecht ab, muß die Extraktion wiederholt werden. Die wäßrig-alkoholische Lösung stellt man mit 4 n Natronlauge auf p_H 5,5 ein, setzt 20 ml Phosphatpuffer (siehe unten) sowie 20 ml Bromkresolrot-Reagenslösung (siehe unten) zu und prüft den p_H-Wert mit einem p_H-Meter. Er muß eventuell auf 5,5 korrigiert werden. Dann schüttelt man die Lösung zweimal je 2 min mit je 50 ml Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformextrakte schüttelt man nacheinander 1 min mit 20 ml 0,05 n Natronlauge, dann 3 min mit 5 ml Bromkresolrot-Reagenslösung und 20 ml Pufferlösung und dann 1 min mit 15 ml Pufferlösung. Man überführt den Chloroformextrakt in einen sauberen trockenen Schütteltrichter, extrahiert nun den gefärbten Dodine-Bromkresolrot-Komplex mit 20 ml 0,05 n Natronlauge (Zugabe aus der Pipette) und mißt die Extinktion der wäßrigen Schicht in 1 cm-Küvetten bei 590 nm gegen 0,05 n Natronlauge. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — *Phosphatpuffer.* 15,2 g Dinatriumhydrogenphosphat-7-hydrat und 74,0 g Natriumdihydrogenphosphat-hydrat werden zu 1 Liter in Wasser gelöst. — *Bromkresolrot-Reagenslösung.* Der verwendete Farbstoff muß von höchstem Reinheitsgrad sein. Man löst 0,4 g in 75 ml 0,01 n Natronlauge, stellt den p_H-Wert auf 6,0—6,1 ein und füllt mit Wasser auf 500 ml auf. Man bewahrt die Lösung, die etwa 1 Monat haltbar ist, in einer dunklen Flasche auf. — Weitere ausführliche, wenig abweichende Arbeitsvorschriften werden für Gesamtrückstände in Äpfeln und Kirschen sowie für Apfelblätter angegeben.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 460—464 (1960). Central Res. Div., Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). Ursula Baumann

Die Ergebnisse der Bestimmung von Äpfelsäure in Ahornsirup, die von acht verschiedenen Untersuchungsstellen[1] gefunden wurden, vergleicht C. O. Willits[2]. Sie stimmen gut überein. Die Methode ist spezifisch für Äpfelsäure und wird von Phosphationen nicht gestört.

[1] Willits, C. O.: J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 349 (1959); vgl. auch diese Z. **167**, 361 (1959). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 642—644 (1960). Eastern Utilization Res. and Develop. Div., U.S. Dep. Agric., Philadelphia, Pa. (USA).

Ursula Baumann

Über die Bestimmung von Thioharnstoff in den Schalen von Citrusfrüchten berichtet W. O. Winkler[1]. Die von Fruchtfleisch befreiten und zerkleinerten Schalen werden durch Extraktion mit Äther von färbenden Substanzen befreit. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Natriumsulfat gemischt und dann mit einer Mischung von Äthylacetat-Aceton (2:1) im Mixer extrahiert. Ein aliquoter Teil des Extraktes wird auf ein Viertel des Volumens eingeengt und hieraus der Thioharnstoff mit Wasser extrahiert. Die Bestimmung erfolgt colorimetrisch nach Zusatz von Grote-Reagens[2] durch Messung der Extinktion bei 610 nm; über Einzelheiten dieser Reaktion wird auf eine frühere Publikation[2] verwiesen. Einzelheiten der Aufbereitung und Ergebnisse von Vergleichsanalysen sind im Original enthalten. Zugesetzter Thioharnstoff wird zu 66—87% wiedergefunden. Das Verfahren soll noch weiterhin geprüft werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 585—587 (1960). Food and Drug Administ., Dept. Health, Educat. Welfare, Washington 25, D. C. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 137 (1960).

A. Niemann

Die Extraktion saurer Farbstoffe mit quartären Ammoniumbasen nach dem Verfahren von B. Drevon und J. Laur[1] hat J. Vollaire-Salva[2] für die *Untersuchung von Süßwaren* modifiziert. — *Arbeitsvorschrift.* 20 g Substanz behandelt man mit 75 ml heißem Wasser, kühlt ab und füllt zu 100 ml auf. Pektine, Gummisubstanzen und andere Verdickungsmittel müssen durch Fällung mit Aceton oder Alkohol vorher entfernt werden, anschließend sind diese Lösungsmittel im Vakuum abzutrennen. Die farbstoffhaltige Lösung stellt man mit Na_2CO_3-Lösung auf p_H 9 ein und versetzt mit 10 ml einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Cetylcyclohexyldimethylammoniumbromid sowie mit 10 ml Chloroform. Man schüttelt 10 min, zentrifugiert und trennt die Chloroformphase ab. Solange die wäßrige Phase noch gefärbt ist, wiederholt man das Ausschütteln mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden im Scheidetrichter zweimal mit 20 ml dest. Wasser gewaschen. Aus der Chloroformlösung zieht man den Farbstoff durch mehrmaliges Schütteln mit 1 ml konz. Salzsäure aus. Die gesammelten Auszüge dampft man im Vakuum bei 70° C ein. Den farbigen Rückstand benützt man in ammoniakalischer Lösung für die Papierchromatographie.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 155 (1959); vgl. diese Z. **174**, 78 (1960). — [2] Ann. Falsificat. Exp. chim. **54**, 17—20 (1961). Lab. Choc. Confis., Paris (Frankreich).

L. Acker

Eine Routinemethode zur Bestimmung von Saccharose in gezuckerter Kondensmilch hat F. E. Murphy[1] angegeben, die für den Gebrauch im Betriebslabor besonders geeignet sein soll. Es wird auf eine Klärung der verd. Kondensmilch verzichtet. Die zur Bestimmung der Lactose vorgesehene Lösung wird lediglich nach Ansäuern mit Citronensäure filtriert. Für die Inversion der Saccharose wird zur Schonung der Lactose Citronensäure verwendet. Die Bestimmung der beiden Zucker erfolgt dann nach der Methode von J. H. Lane und L. Eynon[2]. Dabei werden vorgegebene Mengen an Fehlingscher Lösung mit den Zuckerlösungen in der

Hitze titriert, unter Verwendung von Methylenblau als Indicator. Das bei dieser Titration störende Calcium wird durch Natriumhexametaphosphat gebunden.

[1] Analyst **85**, 720—723 (1960). United Dairies Res. Lab., Wood Lane, London (England). — [2] J. Soc. Chem. Ind. **42**, 32T, 143T (1923); vgl. diese Z. **75**, 307 (1928). L. Acker

Einige einfache Methoden zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren hat K. Braunsdorf[1] überprüft. Die Ätherextraktion der zerkleinerten Probe („Direkt-Ätherextrakt") liefert mit zunehmender Lagerzeit der Proben abnehmende Werte und ist daher für die Beurteilung des Eigehaltes ungeeignet. Der Ätherextrakt nach Aufschluß mit Salzsäure („Aufschluß-Ätherextrakt") nach Weibull-Stoldt[2] ist auch nach längerer Lagerung in seiner Menge nicht oder nur unwesentlich verändert. Die sich für verschiedene Eigehalte dabei ergebenden Durchschnittswerte sowie die Grenzen, innerhalb derer sie schwanken können, werden angegeben. — Als Betriebs- oder Schnellmethode wird die Methode von R. Strohecker, R. Vaubel und O. Heuser[3] empfohlen, bei der man einen mit alkoholischer Sulfosalicylsäure hergestellten Auszug mit 0,1 n Natronlauge bis zur bleibenden Opalescenz titriert. Dieses Verfahren ist allerdings für die Untersuchung länger gelagerter Teigwaren nicht geeignet, weil sich die Titrationswerte im Verlaufe der Lagerung erheblich ändern können. Die Ausführung der einzelnen Methoden ist im Original ausführlich beschrieben. Die an einem großen Material erhaltenen Werte sind tabellarisch angeführt.

[1] Nahrung **4**, 619—649 (1960). Bezirks-Hygiene-Inst., Magdeburg. — [2] Stoldt, W.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **45**, 41 (1949). — [3] Z. Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 248 (1938). L. Acker

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Kolonnenchromatographie in der pharmazeutischen Analyse gibt J. A. P. Stroes[1]. Nach einer einleitenden Literaturbesprechung werden praktische Beispiele für den Ionenaustausch und die Verteilungschromatographie methodisch behandelt. Ausführliche Analysenverfahren auf dieser Grundlage sollen später veröffentlicht werden.

[1] Pharmac. Weekbl. **96**, 49—56 (1961) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmac. Lab., Univ. Groningen (Niederlande). Margot Zimmermann

Die Anwendung von ÄDTA-Titrationen zur Bestimmung des Wismutgehaltes in Arzneistoffen hat B. Schmitz[1] untersucht. Als Indicator wird Methylthymolblau verwendet. Der Verf. gibt Arbeitsvorschriften an, die mit den normalen in jeder Apotheke vorrätigen Chemikalien und Geräten ausgeführt werden können, und schlägt die Aufnahme seiner Verfahren in das DAB 7 vor.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 693—696 (1960). Zentrallabor Andreae-Noris Zahn A. G., Frankfurt/Main. Klaus Brodersen

Bestimmung von Estern niederer Fettsäuren in ätherischen Ölen. R. Pohloudek-Fabini und K. Luthardt[1] überführen die Ester in die entsprechenden Hydroxamsäuren und trennen diese auf mit Eisen(III)-chlorid imprägniertem Papier nach E. Bayer und K. H. Reuther[2]. Die violettgefärbten Eisenhydroxamatkomplexe werden ausgeschnitten, mit Methanol eluiert und photometrisch gemessen. — *Ausführung.* 1 g ätherisches Öl wird in absol. Äthanol zu 10 ml gelöst; davon wird 0,1 ml in ein mit 10 ml absol. Äther beschicktes Reagensglas

pipettiert, mit 1,5 ml frisch hergestellter Hydroxylaminlösung (1 Vol. 5%ige methanol. Hydroxylaminhydrochloridlösung + 1 Vol. 12%ige methanol. Natronlauge) versetzt und, mit Glasstopfen verschlossen, 20 min bei 25° C gehalten. Jede Probe wird mit 0,175 ml 32%iger Salzsäure unter Kühlung neutralisiert, geschüttelt, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid durch ein hydrophobiertes Filter abgetrennt, das Filter 3mal mit je 1 ml absol. Äther gewaschen und das Filtrat im Vakuum vom Äther befreit. Vom Rückstand werden aliquote Teile als 6—7 cm lange Streifen auf das imprägnierte Papier aufgetragen (Schl. & Sch. 2043b-Bögen werden langsam durch eine gesätt. Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in absol. Methanol gezogen, kurz abgetropft, zwischen Filtrierpapier und anschließend bei 60° C im Trockenschrank getrocknet). Es wird aufsteigend mit der organischen Phase von n-Butanol-Dimethylformamid-Wasser (9:1:10) etwa 15 Std chromatographiert und dann bei 60° C getrocknet. Die violetten Flecken werden ausgeschnitten, mit 10 ml absol. Methanol eluiert; die Extinktion der Lösungen wird gegen eine 0,4%ige methanolische Eisen(III)-chloridlösung gemessen (Pulfrich-Photometer, Filter S 53). — Im Bereich von 200—1000 μg sind die Eichkurven für *Ester der Essig-, Propion-, n-Butter-, n-Valerian-, n-Capron- und n-Caprylsäure* linear. Zugesetzte Estermengen werden mit einer Fehlerbreite von 10% wiedergefunden. Ameisensäureester können nicht quantitativ bestimmt werden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle **99**, 488—492 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald. — [2] Chem. Ber. **89**, 2541 (1956); Angew. Chem. **68**, 698 (1956); vgl. diese Z. **157**, 449 (1957); **158**, 298 (1957). A. Niemann

Über die Untersuchung der im Citronenöl in kleiner Menge vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen mittels der Gas-flüssig-Chromatographie berichten J. R. Clark und R. A. Bernhard[1]. Als stationäre Phase wurden verwendet: LAC-2-R446 (adipinsaurer Polyester von Diäthylenglykol in Bindung mit Pentaerythrit), LAC-4-R777 (bernsteinsaurer Polyester von Diäthylenglykol) und DEGS (Diäthylenglykolsuccinat). Die Untersuchungstemperatur lag bei 112° bis 150° C und als Gasphase diente Helium. Durch Vergleich mit zugesetzten bekannten Verbindungen wurden bei Verwendung der 3 stationären flüssigen Phasen, die an Sil-O-Cel C-22 (30—60 mesh) absorbiert waren (20%), folgende Verbindungen einwandfrei ermittelt: *α-Pinen, β-Pinen, Limonen, γ-Terpinen, p-Cymen, 3-Hexen-1-ol, n-Nonanal, Methylheptenon, Octylacetat, n-Decanal, Linalool, n-Undecanal, Citronellylacetat, Geranylacetat und Citral.* Bei 2 stationären Phasen stimmten nachstehende Verbindungen überein: n-Octanal, Cineol, Linalylacetat, Linalylpropionat, Decylacetat, n-Decanol, α-Terpineol, Citronellol und D-Carvon.

[1] Food Res. **25**, 731—738 (1960). Dept. Food Sci. Techn., Univ. Davis, Calif. (USA). B. Rossmann

Über ein abgeändertes argentometrisches Verfahren zur Bestimmung von Allylsenföl (AS) in alkoholischer Lösung oder in Semen Sinapis berichten W. Fürst und W. Poethke[1]. — *Arbeitsweise.* Man erwärmt in einem 100 ml-Meßkolben 5 ml einer etwa 2%igen alkoholischen AS-Lösung nach Zusatz von je 5 ml 25%igem Ammoniak und 5 ml Alkohol 10 min lang schwach, dann, nach Aufsetzen eines kleinen Trichters, 10 min lang stärker. Die erkaltete Lösung versetzt man mit 10 ml 10%iger Ammoniumnitratlösung und mit 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung, schüttelt kräftig durch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert nach 5 min vom ausgefallenen Ag_2S ab. 50 ml des Filtrates titriert man nach Zugabe von 10 ml 25%iger Salpetersäure und 5 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 4,958 mg AS. Zur *Bestimmung von AS in Senfsamen* übergießt man 5 g Probe mit 100 ml

Wasser, fermentiert die im DAB 6 vorgeschriebene Zeit, versetzt dann mit 50 ml Alkohol und destilliert von dem Ansatz 50 ml in einen 100 ml-Meßkolben ab. Nach Zugabe von 10 ml 25%igem Ammoniak zum Destillat erwärmt man die Mischung wie oben, gibt 10 ml 10%ige Ammoniumnitratlösung sowie 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu und verfährt weiter wie beschrieben. Im Gegensatz zu der bisher bekannten argentometrischen Methode, die Überwerte ergab, stimmen die bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens erhaltenen Werte weitestgehend mit den durch die jodometrische Bestimmung erhaltenen Resultaten überein (Wertetabelle im Original).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 674—677 (1960). Inst. Pharmazie, Lebensmittelchemie, Univ. Jena. K. Söllner

Für die maßanalytische Bestimmung von Arbutin (Ar) in Bärentraubenblättern gibt E. Keller[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* Man erhitzt 1,0 g der grob gepulverten (Sieb Nr. 4) Droge mit 10 ml Äther (Ä) unter Rückfluß 10 min lang auf dem Wasserbad zum leichten Sieden, dekantiert nach dem Abkühlen und 5 min langem Absetzen den Ä möglichst vollständig durch einen kleinen Wattebausch ab, bringt diesen in den Extraktionskolben, entfernt durch Erwärmen den restlichen Ä und erhitzt den Inhalt des Kolbens nach Zugabe von 100 ml 10%iger Schwefelsäure 1 Std lang unter Rückfluß zum gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Wattebausch in einen Scheidetrichter und spült Kolben und Watte mit 20 ml 10%iger Schwefelsäure nach. Nach Auflösen von 35,0 g Natriumchlorid in der schwefelsauren Lösung schüttelt man diese 4mal je 3 min lang mit je 40 ml Ä aus. Die vereinigten Ä-Auszüge destilliert man im Wasserbad zur Trockne ab, dann versetzt man den Rückstand mit 40 ml siedendem Wasser und anschließend mit 4 ml Bleiessiglösung. Nach dem Absitzen der hierbei entstandenen Fällung trennt man diese von der wäßrigen Lösung ab, wäscht sie noch 2mal mit je 20 ml siedendem Wasser aus, versetzt dann die vereinigten wäßrigen Auszüge mit 5 g konz. Schwefelsäure, gibt etwas Zinkstaub zu, filtriert und wäscht die Bleisulfatfällung 2mal mit je 20 ml heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate neutralisiert man vorsichtig mit festem Natriumhydrogencarbonat, setzt von diesem noch 1 g zu und titriert, mit Stärkelösung als Indicator, mit 0,1 n Jodlösung bis zur 1 min lang bestehenden Blaufärbung. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 0,013613 g wasserfreiem Ar. Das Ergebnis ist mit dem Faktor 1,04 zu multiplizieren. Die Bestimmung läßt sich auf analoge Weise mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung durchführen, wobei ein um 3—5% höherer Gehalt an Ar ermittelt wird. Das Original enthält eine Wertetabelle und Vergleiche mit den nach anderen Bestimmungsverfahren erhaltenen Resultaten.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 1079—1084 (1960). Apotheke Falkenberg/Elster. K. Söllner

Für die chromatographische Trennung und Bestimmung organischer Basen verwenden J. S. Foster und J. W. Murfin[1] *formaldehydbehandelte Alginsäure.* — *Arbeitsweise.* Man teigt Alginsäure mit 40%iger Formaldehydlösung zu einer gleichmäßigen Paste an, erwärmt diese in einem lose verschlossenen Gefäß 8 Std auf 80° C und trocknet das Material anschließend vorsichtig bei 100° C. Den hierbei entstehenden Kuchen zerkleinert man auf eine Korngröße von 22—100 mesh. Nun teigt man 3 g dieser Masse mit 5 ml 10%iger Schwefelsäure (g/g) an, überführt den Brei in ein am unteren Ende mit einem Watte- oder Glaswollebausch versehenes Pyrex-Rohr von 1,5—2 cm ⌀, setzt nach dem Absetzen der festen Substanz einen zweiten Wattebausch auf die Spitze der Säule und wäscht so lange mit n Schwefelsäure nach, bis das Eluat zwischen den Wellenlängen 220—350 nm

keine meßbare Extinktion mehr zeigt; dann wäscht man mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und stellt anschließend die Säule auf eine Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min ein. Nun löst man die zu analysierenden Basen in n Schwefelsäure, gibt die Lösung auf die Spitze der Säule, wäscht 2mal mit je 25 ml Wasser, eluiert anschließend mit n Schwefelsäure und ermittelt die optische Dichte des Eluates bei den im folgenden angegebenen Wellenlängen (Zahlen in nm) in 1 cm-Küvetten gegen n Schwefelsäure als Leerwert: *Adrenalinhydrogentartrat* 279, *Atropinsulfat* 275, *Cocainhydrochlorid* (—HCl) 275, *Codeinphosphat* 284, *Diamorphin-HCl* 279, *Äthylmorphin-HCl* 284, *Hyoscin-HCl* 257, *Lobelin-HCl* 249, *Methylamphetamin-HCl* 257, *Morphinsulfat* 285, *Nicotinamid* 261, *Procain-HCl* 228, *Chinin-HCl* 347, *Strychnin-HCl* 254. — *Beispiele.* 20 Stück „Compound Tablets of *Codeine* B.P." schüttelt man in einer verschlossenen Glasflasche 20 min lang mit 200 ml Wasser, filtriert durch Whatman-Papier Nr. 30, gibt 10 ml des Filtrates auf die Kolonne, wäscht 2mal mit je 25 ml Wasser, eluiert das Codein mit n Schwefelsäure in einen 100 ml-Meßkolben, füllt diesen bis zur Marke auf und bestimmt die optische Dichte bei 284 nm gegen n Schwefelsäure. Die Bestimmung gelingt auch in Anwesenheit von Acetylsalicylsäure oder Phenacetin. — Das Original enthält weiterhin Angaben über die *Bestimmung von Strychnin neben Brucin in Brechnußpräparaten*, bei denen die Messung der optischen Dichte bei 262 nm (A) und 300 nm (B) vorgenommen wird. Der Strychningehalt in g-%/v (Str.) läßt sich aus der Formel: Str. = 0,00321 A — 0,00467 B berechnen (Einzelheiten im Original).

[1] Analyst **86**, 32—36 (1961). Standards Dept., Boots Pure Drug Co., Airdrie (Schottland). K. Söllner

Für die colorimetrische Bestimmung von Phenacetin (P) in Tabletten können nach den Vorschlägen von A. Ulubelen[1] 3 verschiedene Methoden angewandt werden. — *Arbeitsweise. I.* Von dem feingepulverten Analysenmaterial extrahiert man eine genau gewogene, etwa 100 mg P entsprechende Menge 3mal mit je 10 ml Chloroform (Clf). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben löst man den Rückstand in 96%igem Äthanol (*A*), überführt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben und füllt mit *A* bis zur Marke auf. 0,1 ml dieser Lösung hydrolysiert man in einem Zentrifugenglas mit 0,1 ml 5%iger Salzsäure durch 1,5stündiges Erwärmen im siedenden Wasserbad; dann gibt man 2 ml *A* und 2 ml einer 1%igen Aufschlämmung von Mangandioxid zu und zentrifugiert 10 min. Das Zentrifugat dekantiert man in einen 10 ml-Meßkolben; den Rückstand wäscht man nochmals mit 4 ml *A*, zentrifugiert nochmals 5 min lang, gibt den blanken Wasch-*A* in den Meßkolben und füllt diesen mit *A* bis zur Marke auf. Die in einer 1 cm-Küvette mit Grünfilter VG 9 in einem Lange-Colorimeter gemessene Extinktion der violett gefärbten Lösung ist proportional der P-Konzentration, die durch Vergleich mit einer Eichkurve ermittelt wird. — *II.* 0,1 ml der nach *I.* hergestellten und hydrolysierten äthanolischen P-Lösung überführt man unter Einsatz von 2 ml *A* in einen kleinen Scheidetrichter, versetzt mit 5 ml Pufferlösung nach Clark und Lubs von p_H 7 und mit 3 ml einer 1%igen Lösung von 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure. Den hierbei entstehenden Niederschlag extrahiert man mit 1 ml, dann 3mal mit je 0,5 ml Clf, trocknet die vereinigten Clf-Auszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat, bestimmt innerhalb von 20 min unter Vorschaltung von Blaufilter BG 7 die Extinktion dieser Lösung in einer 0,1 cm-Zelle und vergleicht den gefundenen Wert mit einer analog hergestellten Eichkurve. Zur Erzielung genauer Resultate kann man auch mit höheren P-Konzentrationen arbeiten (1 ml einer Lösung von 500 mg P in 25 ml Äthanol und sinngemäße Weiterbehandlung). — *III.* Man versetzt 0,1 ml der nach *I.* hergestellten äthanolischen P-Lösung nach dem Hydrolysieren mit 2 ml *A*, 1,5 ml 1%iger Phenollösung und 3 ml des Filtrates einer 1%igen

Suspension von Chlorkalk (bleaching powder), wobei der p_H-Wert des Ansatzes auf 8 steigt. Nachdem die rote Farbe der Lösung in Blau umgeschlagen ist (innerhalb von 2—3 min), verdünnt man auf 10 ml und bestimmt unter Vorschaltung eines Orangefilters OG 2 die Extinktion in 1 cm-Zellen (Absorptions- und Eichkurven im Original).

[1] Istanbul, Üniv. Fen Fak. Mec., Ser. C, **24**, 145—161 (1959). Dep. Anal. Chem. Toxicol., School Pharm., Univ. Istanbul (Türkei). K. Söllner

Die Bestimmung von Methyl- und Propylestergemischen der p-Hydroxybenzoesäure mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie untersuchen H. Gänshirt und K. Morianz[1]. Sie haben die Fehlermöglichkeiten beim Auftragen der Proben, Eluieren der Kieselgelschichten und bei der Messung der UV-Absorption geprüft. — *Ausführung.* Kieselgel G (Merck) wird 8 Std im Soxhlet mit Methanol extrahiert und auf einer Nutsche durch Absaugen getrocknet. Die Dünnschichtplatten (20×20 cm) werden mit einer homogenen Mischung von 25 g Gel, 0,5 g Leuchtstoff ZS Super (Riedel-de Haën) und 45 ml Wasser mittels einer Streichapparatur bestrichen und bei 160° C 2 Std getrocknet. Jeweils 0,05 ml der etwa 0,1%igen methanolischen Lösungen der Ester werden punktförmig aufgetragen und mit Pentan-Eisessig (88:12) chromatographiert. Nach der Trocknung (1 Std bei 60° C) werden die Ester im UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) identifiziert, die betreffenden Kieselgelflecke mit der Rasierklinge ausgeschnitten und 5mal mit je 2 ml Methanol unter Rühren extrahiert. Die Extinktion der über ein Filterstäbchen G4 abgesaugten Extrakte wird bei 256 nm gegen Methanol im Beckman DK2 Spektralphotometer gemessen und die Konzentration der Ester an Hand einer im Bereich 20—60 μg linearen Eichkurve ermittelt. Der Streubereich beträgt 6,6%.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 1065—1075 (1960). Wissensch. Abt., Dr. K. Thomae GmbH, Biberach/Riß. A. Niemann

Für die Bestimmung von Acetylsalicylsäure (ASS) neben Acetyl-p-Aminophenol (AAP) in Tabletten geben M. Mouton und M. Masson[1] folgendes *Verfahren* bekannt: *ASS.* Man extrahiert eine, 0,5 g einer Mischung gleicher Teile ASS und AAP entsprechende Menge des feingepulverten Analysenmaterials mehrmals mit Äther (Ä) und filtriert die Auszüge in einen Meßkolben bis zu einem Gesamtvolumen von 100 ml. Die vereinigten Auszüge schüttelt man 4mal mit je 25 ml 2%iger Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Nach Zugabe von 4 ml Natronlauge (D 1,33) zu den vereinigten Ausschüttelungen erwärmt man diese 15 min lang auf einem siedenden Wasserbad; dann gibt man vorsichtig so viel einer Lösung von 12,7 g Jod p. a. und 20 g Kaliumjodid p. a. (in Wasser zu 100 ml gelöst) zu, bis eine Probe auf einem mit Stärkelösung getränktem Papierstreifen Blaufärbung hervorruft, und stellt das Reaktionsgemisch für 1 Std auf ein siedendes Wasserbad, wobei sich eine rote Fällung (Lautemanns Rot) bildet. Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung tropfenweise mit 2%iger Natriumsulfitlösung bis zum Verschwinden der Jodreaktion, saugt den Niederschlag durch einen Glassintertiegel ab, wäscht mit Wasser, bis dieses mit 0,5%iger Silbernitratlösung keine Fällung mehr gibt, trocknet den Rückstand bei 100° C und wägt. 1 g Lautemanns Rot entspricht 0,4017 g Salicylsäure bzw. 0,5238 g ASS. Der Fehler beträgt +1 bis 2%. — *AAP.* Man extrahiert die 0,250 g AAP entsprechende Menge der feingepulverten Probe mehrmals mit insgesamt 40 ml Methanol p. a., dampft das Lösungsmittel auf einem Wasserbad ab und nimmt den Rückstand in 35 ml einer 15%igen wäßrigen Lösung von Trichloressigsäure (T) auf. Dann erhitzt man die Lösung 45 min lang unter Rückfluß, kühlt und ergänzt die Flüssigkeit durch Zusatz von T auf 50 ml. 1 ml dieser Lösung entspricht etwa 5 mg AAP. Nun beschickt man 6 Reagensgläser mit

0, 2, 3, 4, 5 und 0 ml dieser Lösung, gibt in Glas Nr. 6 3 ml des methanolischen Auszuges der Analysenprobe, fügt anschließend, von Glas Nr. 1 beginnend, 5, 3, 2, 1, 0 und 2 ml T-Lösung zu und versetzt zuletzt den Inhalt jedes Reagensglases mit je 1 ml 0,5%iger Natriumnitritlösung. Nach dem Mischen und 1,5 min langem Stehen gibt man in jedes der Gläser je 1 ml 0,5%iger Ammoniumsulfamatlösung, läßt wieder 1 min lang stehen und versetzt dann mit je 2 ml *Tréfouel*-Reagens (siehe unten). Nach weiterem Versetzen mit je 10 ml Amylalkohol schüttelt man jedes Glas intensiv durch, läßt 30 min lang stehen, entnimmt dann jedem Ansatz je 1 ml der Amylalkoholphase und bestimmt deren Extinktion in einem Photometer bei 590 nm. Durch Vergleich der gemessenen Werte mit einer anlog hergestellten Eichkurve kann der Gehalt der Analysenprobe an AAP ermittelt werden. — *Tréfouel-Reagens.* Man löst 0,050 g N-α-Naphthyl-N′-diäthylpropylendiamin-hydrochlorid in Wasser zu 50 ml.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 759—762 (1960). Serv. Contrôles Lab., Laroche-Navarron, Leuville-sur-Orge (Seine-et-Oise) (Frankreich). K. Söllner

Für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Sulfonamiden (S-A) mit Ionenaustauscherpapier hat A. Lewandowski[1] folgendes *Verfahren* ausgearbeitet: Man schneidet Kationenaustauscherpapier, das nach einem vom Verf. entwickelten Verfahren[2] mit unterschiedlichem Gehalt (1—10%) an Austauscherharz hergestellt wird, in Streifen von 10 mm Breite und 70—150 mm Länge, klemmt jeden Streifen zwischen 2 Glasstäbe, so daß das Ende des Streifens etwas über die Glasstäbe hinausragt, und versieht das andere Ende mit einem dünnen Papierdocht. Nun beschickt man 5 Vertiefungen einer Tüpfelplatte mit je 1 ml Fassungsraum mit steigenden Mengen der zu bestimmenden S-A in Form 0,02%iger wäßriger Lösungen. Prontosil rubrum (I) und Sulfanilguanidin (II) löst man in Aceton und verdünnt mit Wasser. Drei weitere Vertiefungen der Platte beschickt man mit gleichen Volumen der zu analysierenden Lösungen. Nach dem Verdünnen aller Proben mit Wasser auf insgesamt 1 ml hängt man mit Hilfe eines geeigneten Statives je einen der wie beschrieben vorbereiteten Austauscherstreifen über die Vertiefungen der Tüpfelplatte, senkt die Dochte gleichzeitig in die Testlösungen ein und bedeckt das Ganze mit einem Glasbehälter, nachdem man das obere Ende jedes Streifens mit einer Schicht Lignin zum Aufsaugen des Wassers versehen hat. Liegt I oder II vor, so bringt man unter den Glasbehälter eine Schale mit 3:2 wasserverdünntem Aceton. Nachdem die Lösungen aufgesaugt sind, entfernt man die Dochte, besprüht die Streifen mit *Ehrlich*-Reagens (0,5 g Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ml 2 n Salzsäure, auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt), wobei scharf begrenzte, orangefarbige Zonen entstehen. Diese planimetriert man mit Hilfe von durchsichtigem Millimeterpapier und vergleicht mit den Flächen der Standardlösungen. Der Bestimmungsfehler beträgt bei Mengen von 4—16 μg S-A/ml ±3%. Das Verfahren eignet sich auch zur Auftrennung von S-A-Gemischen (Eichkurven und Skizze im Original).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 317—321 (1960). Inst. allg. Chem., Univ. Posen (Polen). — [2] Lewandowski, A., u. H. Witkowski: Poln. Pat. Nr. 38 801 (1955). K. Söllner

Über die chromatographische Trennung von Rutin (R) und Arbutin (A) aus einem Arzneigemisch mittels Polyamidpulver und deren quantitative Bestimmung berichten L. Hörhammer, H. Wagner und O. Föcking[1]. — *Arbeitsweise.* In ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von 30 cm Höhe und 1,5 cm lichter Weite, das mit einem Schliffhahn verschlossen ist, bringt man einen Wattepfropfen und beschickt das Rohr mit 4 g Polyamidpulver Ultramid BM 2 (Fa. BASF, Korngröße

100 μ) durch Einschlämmen mit Wasser. Nach dem Auswaschen mit 50 ml Wasser gibt man aus einer Meßpipette auf die Spitze der Säule die R-A-Lösung oder eine diese Stoffe enthaltende Injektionslösung und eluiert mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben, wobei A ausgewaschen wird. Das R erhält man bei anschließender Elulerung mit Methanol p. a. bis zu 100 ml. Nun bestimmt man die Extinktion der wäßrigen A-Lösung bei 375 nm, die der methanolischen R-Lösung bei 360 nm und vergleicht die Werte mit den analog aufgestellten Standard-Eichkurven. Sind in der Lösung noch andere Substanzen vorhanden, so besteht die Möglichkeit, daß R mit diesen teilweise Verbindungen eingeht, so daß es mit der beschriebenen Methode nicht mehr quantitativ erfaßt werden kann. So konnten Verff. aus dem Inhalt von Avellan-Ampullen, die neben R und A noch Theophyllin, Ascorbinsäure und ein Mg-Salz enthalten, nur 73% des theoretischen R-Gehaltes nach der beschriebenen Methode ermitteln (Wertetabellen und Eichkurven im Original).

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 1001—1005 (1960). Inst. pharmaz. Arzneimittellehre, Univ. München. K. Söllner

Ein im Apotheken-Laboratorium durchführbares Verfahren zur Prüfung von Digitoxin (Dg) und Dg-Tabletten haben F. Biedebach und G. Manns[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Prüflösung: Man löst 50,0 mg Dg in einem 50 ml-Meßkolben in Methanol (Me) (bei Vorhandensein einer Mikrowaage entsprechend kleinerer Ansatz) und verdünnt 2,00 ml dieser Stammlösung mit Me auf 10,0 ml. — *Identität.* 1,00 ml der Prüflösung dampft man in einem Kölbchen auf dem Wasserbad zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit 10,00 ml Reagens nach Lindewald-Tattje (siehe unten), läßt unter gelegentlichem Umschwenken genau 60 min lang stehen und gibt die Mischung in ein Farbvergleichsglas. Bei sofortiger Beobachtung muß die Farbe stärker sein als die einer gleich hohen Schicht eines Gemisches aus 9,50 ml Eisenstandardlösung (Fe-St), 2,00 ml Kobaltstandardlösung (Co-St) 8,50 ml Kupferstandardlösung (Cu-St) und 10,0 ml Wasser. — *Reinheitsprüfung.* Man erhitzt eine Mischung von 1,00 ml Prüflösung, 4,0 ml Me, 18 ml Wasser und 2,0 ml 0,5 n Salzsäure 30 min lang unter Rückfluß zum Sieden, überführt den Ansatz nach dem Erkalten durch Nachspülen mit 2mal 5 ml Me-Wassergemisch (1 + 3, v/v) quantitativ in einen Scheidetrichter und schüttelt ihn 4mal mit je 25 ml unmittelbar vorher fraktioniert destilliertem Methylenchlorid (MC) aus. Die vereinigten MC-Auszüge wäscht man 3mal mit je 20 ml Wasser, die man nach Zusammengeben ihrerseits wieder 3mal mit je 20 ml MC extrahiert. Nun gibt man sämtliche MC-Auszüge zusammen, trocknet sie mit 10,0 g wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert nach 2 Std unter Nachwaschen des Trockenmittels mit 3mal 5,0 ml MC. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels trocknet man den Rückstand 1 Std lang bei 100—105°C und versetzt ihn nach dem Abkühlen mit 10,00 ml Reagens nach Tattje (siehe unten). Nach dem Auflösen erwärmt man den Ansatz in einem Reagensglas 9 min lang auf 65°C (Thermometer im Reagensglas!), kühlt sofort 1 min unter fließendem Wasser, stellt das Glas anschließend 5 min lang in Wasser von Zimmertemperatur und sorgt dafür, daß kein Wasser in den Ansatz gelangt. Beim Farbvergleich darf der Inhalt nicht stärker rot erscheinen als ein Gemisch aus 0,35 ml Fe-St, 1,30 ml Co-St, 0,60 ml Cu-St und 12,00 ml Salzsäurestandardlösung. — *Gehaltsbestimmung.* Man mischt 3,00 ml Prüflösung mit 2,00 ml Me und 5,00 ml alkalischer Pikratlösung II (siehe unten) und filtriert nach 60 min die inzwischen entstandene Trübung durch einen trocknen Glassintertiegel G 4 ab. Bringt man nun in ein Farbvergleichsglas 7,20 ml 0,2 n Kaliumchromatlösung und 90—100 min nach Herstellung der Pikratmischung in ein zweites Glas (II) eine gleich hohe Schicht des zu prüfenden filtrierten Ansatzes, dem man noch 27 Tr. des Ansatzes zusetzt, so muß die Farbe des Ansatzes mindestens so stark sein wie

die der Dichromatlösung. Gibt man zu dieser jedoch nochmals 1,60 ml Kaliumdichromatlösung, so darf die Farbe des Ansatzes nicht stärker sein als die der Vergleichslösung. — *Dg-Bestimmung in Tabletten.* Man bringt 20 feingepulverte und gewogene Dg-Tabletten in ein Kölbchen, indem man sie mit insgesamt 25 ml Chloroform p. a. nachspült, läßt das mit einem Uhrglas bedeckte Gefäß unter öfterem Umschwenken 1 Std lang stehen, filtriert, wäscht Kölbchen und Filter 2mal mit je 8,0 ml Chloroform, destilliert dieses vollständig ab und trocknet den Rückstand durch Einblasen von Luft. Nach dessen Auflösen in 10,0 ml Me verfährt man wie beschrieben. — *Reagens nach* Lindewald-Tattje. Man füllt ein Gemisch von 1,00 ml einer 5%igen (g/g) Lösung von Eisen(III)-chlorid p. a., 1,50 ml Wasser und 5,00 ml Schwefelsäure mit absoluter Essigsäure auf 100,0 ml auf. — *Reagens nach* Tattje. 1,00 g einer Lösung von 2,50 g Eisenchlorid p. a. in 47,5 g 85%iger Phosphorsäure mischt man mit 62,5 g konz. Phosphorsäure und 37,5 g Schwefelsäure. — *Alkalische Pikratlösung II.* Man löst 0,100 g Pikrinsäure zur Blutzuckerbestimmung und 6,30 ml n Natronlauge in Wasser zu 50,0 ml.

[1] Mitt. dtsch. pharm. Ges. u. pharm. Ges. DDR (Arch. Pharmaz. **294**, H. 2) **31**, 21—26 (1961). Inst. Landesapothekerkammer Hessen, Frankfurt/M.

K. Söllner

Ein Verfahren zur gravimetrischen und volumetrischen Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) gründen I. Grecu und E. Curea[1] auf die Abscheidung in Form der dunkelgrünen, in Wasser, Äthanol und Äther schwer löslichen Kupfer(I)-rhodanidverbindung [Cu(INH)]SCN. In 10 ml einer Lösung von 0,2 bis 0,3 g Ammoniumrhodanid und 8—10 Tr. 5%iger Kupfersulfatlösung tritt beim vorsichtigen Zufließenlassen der INH-Lösung längs der Wand der geneigten Proberöhre an der Berührungszone noch eine Trübung auf, wenn die zu prüfende Lösung 1,0 μg INH/ml enthält. — *Gravimetrische Bestimmung.* Man löst eine 0,05 g oder mehr INH entsprechende Menge der zu untersuchenden Tabletten in 25 ml Wasser, fügt 1 g Ammoniumrhodanid und 1 g Natriumtartrat zu und läßt einen möglichst kleinen Überschuß an 5%iger Kupfersulfat- oder -acetatlösung unter ständigem Rühren zutropfen. Nach einigen Minuten filtriert man in einen Glasfiltertiegel G_4, wäscht zunächst mit einer Waschlösung, die 0,04% Kupfersalz und 0,02% Ammoniumrhodanid enthält, dann mit 12—15 ml Wasser, anschließend 6—7mal mit je 2 ml Äthanol und je 2 ml Äther, trocknet im Vakuum und wägt. Der (empirische) Umrechnungsfaktor auf INH ist 0,53205. — *Zur volumetrischen Bestimmung* versetzt man im 100 ml-Meßkolben die zu prüfende INH-Lösung mit einer gemessenen Menge 0,2 n NH_4SCN-Lösung, läßt einen sehr kleinen Überschuß an 5%iger Kupfersalzlösung unter Schütteln zutropfen, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert nach $^1/_2$ Std durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Rhodanidüberschuß argentometrisch. Der mittlere relat. Bestimmungsfehler beträgt etwa $\pm 0{,}4\%$.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 503—506 (1960) [Rumänisch]. (Mit russ., franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Lab. Anorg. Chem., Pharmaz. Fakultät Cluj (Rumänien).

H. Kurtenacker

Zur Reinheitsprüfung von 1-Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-dimethylaminopropanol (Degiton) und zur Kontrolle des Fortschrittes der Methylierung in der letzten Phase seiner Herstellung kann nach V. Pelloni und M. Sterescu[1] die Papierchromatographie dienen: Man bringt auf Whatman-Papier Nr. 1 100 μg der zu untersuchenden Probe, gelöst in Chloroform, auf und tränkt das Papier mit einer mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Formamid. Nach 15 min langem Stehen bringt man das Papier zur Äquilibrierung für 16 Std in die Benzolatmosphäre des Chromatographiergefäßes und chromatographiert anschließend

4 Std lang absteigend mit Benzol als Laufmittel. Das Chromatogramm wird 30 min bei 100°C getrocknet, mit einer 0,2%igen Lösung von Ninhydrin in Butanol besprüht und 10 min auf 100°C erhitzt. Es erscheinen blaue Flecken der Substanz bei R_f 0,3. Das am Start zurückgebliebene Amin ist rotviolett gefärbt. Zur quantitativen Bestimmung schneidet man die Flecken aus einem nicht entwickelten Chromatogramm aus, extrahiert mit 6 ml methanolischer 0,1%iger Cadmiumchloridlösung und liest den Gehalt aus entsprechenden Eichproben ab.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 722 (1960) [Rumänisch]. Chem.-Pharmaz. Forsch.-Inst. Bukarest (Rumänien). H. Kurtenacker

Versuche zur Trennung von Sympathicomimetica durch Craig-Verteilung führen K. König und R. Pohloudek-Fabini[1] aus und stellen fest, daß sich die Substanzen der *Ephedrinreihe* (hier *Ephedrinhydrochlorid* und *Veritolsulfat*) von denen der *Adrenalinreihe* (hier *Adrenalinhydrochlorid*) im Phenol-Salzsäuregemisch (240 g Phenol + 350 ml 0,02 n Salzsäure) bereits durch niedrigstufige (24 Fraktionen) Prozesse trennen lassen. Die Methode bietet für analytische Zwecke gegenüber der Papierchromatographie keinen Vorteil, kann aber für präparative Zwecke und zur Anreicherung verwendet werden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 683—691 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald. Ursula Baumann

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Prednisolon (P) allein oder in Gegenwart von Hydroxyzin (1-p-Chlorbenzhydryl)-4,2-(2-hydroxyäthoxy)-äthylpiperazin(I), Acetylsalicylsäure (II), Coffein (III) und Phenacetin (IV) teilen J. D. Duerr und B. A. Pappas[1] mit. — *Arbeitsweise.* Man übergießt eine Mischung von beispielsweise 30—60 mg P, 250 mg I, 5 g II, 2,5 g IV und 750 mg III in einem 250 ml-Meßkolben mit etwa 180 ml einer Mischung von 100 Volumen Äthanol (190-proof) und 5 Volumen Methanol (A-M), schüttelt 15 min lang, füllt mit A-M bis zur Marke auf und überführt von der durch ein Whatman Nr. 2-Filter filtrierten Lösung aliquote, 4—10 mg P enthaltende Anteile in 25 ml-Meßkolben. Nach dem Verdünnen der Proben mit A-M auf je 5 ml und Herstellung eines Blindansatzes von 5 ml A-M beschickt man jeden Kolben mit je 5 ml konz. analysenreiner Schwefelsäure, mischt durch Umschwenken und fügt nach genau 5 min langem Stehen der verschlossenen Kölbchen je 0,2 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Eisen(III)-chloridhexahydrat zu. Man verschließt wieder, läßt kurze Zeit stehen und stellt die Meßkolben für 5 min in Wasser von 20°C. Dann verdünnt man den Inhalt jedes Kölbchens mit einer Mischung aus 10 Volumen konz. Schwefelsäure und 5 Volumen A-M, schüttelt um, läßt nochmals 5 min lang bei 20°C stehen und ermittelt in einem Spektrophotometer bei 525 nm die Extinktion der Ansätze abzüglich des Wertes des Leeransatzes. Durch Vergleich mit einer auf analoge Weise unter Verwendung von reinem P hergestellten Eichkurve kann der Gehalt der zu analysierenden Mischung an P bestimmt werden (Wertetabellen im Original).

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 759—761 (1960). Chas. Pfizer & Co., Brooklyn, N. Y. (USA). K. Söllner

Einen Übersichtsbericht über die Farbreaktionen der Aglykone und ihrer Glykoside (aus herzwirksamen Pflanzen) gibt L. Rosenthaler[1]. Es werden die Reaktionen mit verschiedenen Nitroderivaten sowie starken Säuren (+ Zusätzen) besprochen.

[1] Pharmazie **15**, 405—409 (1960). Bern, Seftigenstraße 40 (Schweiz). G. Kainz

Eine neue Farbreaktion zur Identifizierung von Herzglykosiden und Aglykonen beschreibt H. P. Deys[1]. — *Arbeitsweise.* Man bringt einige Körnchen der zu identifizierenden Substanz in ein Porzellanschälchen oder dampft in diesem einige Tropfen der zu analysierenden Lösung zur Trockne ein, gibt etwas Oxalsäure und Borsäure zu, versetzt die Mischung mit 1 ml Äthanol und verdampft diesen auf einem siedenden Wasserbad. Hierbei treten bereits während des Abdampfens des Äthanols Farben auf, der Trockenrückstand ist ebenfalls charakteristisch gefärbt; er löst sich farbig nach Zusatz von Äthanol. Folgende Zusammenstellung beschreibt die während des Eindampfens auftretenden Farben/die Farbe des Eindampfrückstandes/die Farbe der nachträglich hergestellten äthanolischen Lösung: *Digitoxin*: blau, grün mit purpur und weinrot/dunkelblau, purpur/grün. *Digitoxigenin*: lichtgrün, tief lichtblau/lichtblau, seegrün/grüngelb-farblos. *Digitoxose*: blau, olivgrün, dunkelblau, braun/dunkelblau, schwarz, braun, violett/moosgrün-gelb-farblos. *Digiprosid*: lichtblau/lichtblau, grün/gelbgrün. *Odorosid H*: blauviolett, gelb, grün/dunkelviolett, blaugrün/gelbbraun. *Gitoxin*: wie Digitoxin. *Gitoxigenin*: orangerot/orange, rotviolett/grüngelb. *Dianhydrogitoxigenin*: gelb, orange/dunkelorange, rotviolett/grüngelb. *Strospesid*: gelb, orange/orange/gelb. *Verodoxin*: orange, grün, braun/orange/grün-farblos. *Gitaloxin*: blaugrün, violett, braun, orange/blau und braun/grün-farblos. *Digoxin*: wie Digitoxin. *Digoxygenin*: gelb, orange, braun/orange, braun/gelb. *Cymarin*: grün mit olivgrün/olivgrün/grün. *Hellebrin*: gelb, blau/moosgrün/blau-farblos. *Digitonin*: negativ. *Äthinyloestradiol*: carminrot/carminrot/farblos. Die Nachweisgrenzen liegen für Digitoxin bei 10—20 μg, für Gitoxigenin bei 10 μg.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 682—685 (1960). Pharmaz. Lab., Univ. Utrecht (Holland). K. Söllner

Alkaloide. *Die papierchromatographische Prüfung auf Alkaloide in galenischen Präparaten* ist nach Untersuchungen von G. Ghielmetti[1] zweckmäßig nach der von J. Büchi und G. Schumacher[2] empfohlenen Arbeitsweise vorzunehmen. — *Chromatographie.* Man verwendet Phosphatpuffer — die R_f-Werte in ( ) — nach Sørensen, p_H 8 für *Spartein* (0,72), p_H 7 für *Atropin* (0,35), *Papaverin* (0,95—1,0), *Chinin* (0,95—1,0), *Strychnin* (0,9) und *Brucin* (0,72), p_H 6 für Strychnin (0,7), Brucin (0,32), Chinin (0,85—0,90) [mit Toluol 0,6], Papaverin mit Toluol (0,05), p_H 5 für Papaverin (0,80—0,85), Chinin (0,80—0,85), Glykokoll 0,1 n Salzsäure-Puffer p_H 3,5 für Papaverin (0,73), Chinin (0,73), Strychnin (0,50), Natriumcitrat 0,1 n Salzsäure-Puffer, p_H 3 für Chinchonin (0,68) und Chinin (0,50). — *Entwicklung.* Die Tüpfel macht man auf dem nach einer Lauflänge von 20 cm luftgetrockneten Streifen mit Kaliumjodoplatinat (0,2 g Chloroplatinsäure in 10 ml Wasser + 1 g Kaliumjodid in 10 ml Wasser, gemischt, verdünnt auf 100 ml) oder mit dem modifizierten Reagens nach Dragendorff sichtbar. Dieses stellt man frisch her durch Vermischen einer Lösung von 0,85 g Bismutylnitrat in 10 ml Eisessig und 40 ml Wasser mit einer Lösung von 8 g Kaliumjodid in 20 ml Wasser und Verdünnung von 10 ml dieses Gemisches mit 20 ml Eisessig und 80 ml Wasser. Zum Nachweis der *Coffein-*, *Theobromin-* und *Theophyllintüpfel* besprüht man nach H. Michel und F. Haberler[3] mit frischem Chlorwasser, erwärmt 15 min auf 100°C und bedampft mit Ammoniak. Die Tüpfel zeigen dann starke blaue Fluorescenz[3]. *Chinin* und *Chinidin* fluorescieren bereits ohne solche Vorbehandlung. — So gelingt der Nachweis von *Atropin in antispastischen Pillen* und *Zäpfchen*, *Chinin-Barbiturat-Tabletten* und *Mitteln gegen Superacidität*, von *Strychnin in Brechnußpräparaten* und von *Purinalkaloiden*, *Papaverin* und *Chinin* in *pharmazeutischen Präparaten*.

[1] Boll. chim. farmac. **99**, 590—596 (1960). Lab. Ric. Fitochim., Inverni & Della Beffa, S. p. A. (Italien). — [2] Festschrift A. Stoll 1957, 281 (Sandoz, Basel). — [3] Mh. Chem. **85**, 779 (1954); vgl. diese Z. **147**, 458 (1955). H. Freytag

Die Bestimmung von Spartein neben Phenacetin, Coffein und Aspirin in Tabletten kann nach M. Sterescu und V. Pelloni[1] auf Grund der Fällung mit Reineckesalz photometrisch nach folgender Arbeitsweise erfolgen. Man verreibt 20 Tabletten zu Pulver, wägt davon eine 0,05 g Sparteinsulfat entsprechende Menge ab und schüttelt sie 10 min lang mit Wasser. Hierauf filtert man in einen 25 ml-Kolben, wäscht 2mal mit je 5 ml Wasser und füllt mit Wasser zur Marke auf. 1,5 ml dieser Lösung werden in einer Proberöhre mit 0,5 ml 1 n Salzsäure und 4 ml Reineckatlösung (siehe unten) versetzt, geschüttelt und 30 min in Eiswasser belassen. Dann filtriert man in einen Glasfiltertiegel G_4, wäscht 2mal mit je 2 ml eisgekühltem Wasser, löst den Niederschlag in 5—6 ml Aceton, füllt die Lösung mit Aceton zur 10 ml-Marke auf und photometriert bei 530 nm (Filter S_{53}) gegen Wasser. 1,5 ml einer Standardlösung (0,02 g Sparteinsulfat in Wasser zu 10 ml gelöst) werden gleichartig behandelt. Der Sparteingehalt der zu untersuchenden Probe ergibt sich aus dem Verhältnis der Extinktionen der beiden Lösungen. Die Analysengenauigkeit beträgt etwa $\pm 3\%$. — *Reineckatlösung.* Man löst 2 g Ammoniumreineckat in 100 ml Wasser, kühlt 30 min in Eiswasser, filtriert und beläßt bis zum Gebrauch in Eis. Die Lösung soll jeweils frisch hergestellt werden.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 43—44 (1961) [Rumänisch]. Chem.-pharmaz. Forsch.-Inst. (Rumänien). H. Kurtenacker

Über die Polarographie der in der Gattung Papaver enthaltenen Alkaloide hat S. Šantavý[1] zusammengefaßt berichtet, insbesondere über die aus eigenen Arbeiten[2] und von anderen Autoren erbrachten Ergebnisse zur Analyse und zur Klärung von Konstitutionen. Behandelt werden die Alkaloide folgender Gruppen: 1. *Benzylisochinoline* (in Tetramethylammoniumhydroxidlösung reduzierbar), 2. *Phthalanisochinoline* (nicht reduzierbar), 3. *Phthalidisochinoline* (nur deren Spaltprodukte reduzierbar, Unterscheidung von Hydrastinin und Cotarnin möglich), 4. *Narceine* (in Britton-Robinson-Pufferlösung reduzierbar), 5. *Protopine* (in alkalischer Britton-Robinson-Pufferlösung reduzierbar, als Methojodid sehr gut, unabhängig vom pH-Wert, reduzierbar), 6. *Protoberberine* (Tetrahydroverbindungen nicht reduzierbar), 7. *Aporphine* (nicht reduzierbar), 8. *Phenanthrenisochinoline* (als Oxoderivate gut polarographierbar) und 9. *Benzophenanthridine* (z.T. reduzierbar). Herausgestellt wird, daß die polarographische Reduzierbarkeit in zahlreichen Beispielen allein auf Konstitutionseigenschaften (mit Doppelbindung konjugierte Aldehyd- oder Ketogruppe, Sauerstoffbrücke zwischen aromatischen Kernen neben Ketogruppe, Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff) zurückzuführen ist und auch Wechselwirkungen verschiedener Atomgruppen (konjugierte Carbonylgruppe einerseits und sekundäre oder tertiäre Aminogruppen andererseits) polarographisch ermittelt werden können.

[1] Pharmazie **15**, 676—683 (1960). Chem. Inst., Med. Fak. Olomouc (Olmütz) (ČSSR). — [2] Šantavý, S.: Chem. Listy **40**, 35 (1946); Collect. czechoslov. chem. Commun. **14**, 377 (1949). — Šantavý, R., u. M. Cernoch: Chem. Listy **46**, 81 (1952). K. Cruse

Die spektrophotometrische Bestimmung der Secale-Alkaloide nach vorhergehender papier (p-chr)- bzw. dünnschichtchromatographischer Auftrennung wurde von M. Klavehn, H. Rochelmeyer und J. Seyfried[1] bearbeitet. *Verfahren.* Man zieht 8 cm vom oberen Rande der Schmalseite eines 15 × 45 cm großen Bogens Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b glatt die Startlinie, imprägniert mit einer Mischung von Formamid „Merck" und 96%igem Äthanol (4:6 v/v), läßt den Bogen 10—20 min an der Luft trocknen und trägt nach bekannter Technik die in 10% Methanol enthaltendem Methylenchlorid gelösten Testsubstanzen sowie das ebenso gelöste

Untersuchungsmaterial mit einer graduierten 0,1 ml-Mikropipette bandförmig auf[2]. Unmittelbar danach bringt man die Bogen in eine 24 Std vorher mit dem Fließmittel äquilibrierte Desaga-Entwicklungskammer Nr. 310, die während der Entwicklung der P-chr vor Licht geschützt werden muß. Zur Trennung der wasserunlöslichen Alkaloide verwendet man mit Formamid gesättigtes, reines, thiophenfreies Benzol; die wasserlöslichen Basen entwickelt man mit einem Gemisch von 19 Vol alkoholfreiem Chloroform und 1 Vol 96%igem Äthanol DAB 6. Nach beendigter Entwicklung hängt man die P-chr etwa 45 min im Dunkeln bei Raumtemperatur zum Trocknen auf, betrachtet sie dann kurz im schwachen UV-Licht, markiert die fluorescierenden Zonen und schneidet diese aus, wobei die rechte Seite jedes Abschnittes spitz zugeschnitten und der Flecken der Testsubstanz entfernt wird. Die Eluierung erfolgt nach bekanntem Verfahren mittels einer Mischung aus Essigester und Dimethylformamid (20:1 v/v) in 5 ml-Meßkölbchen und ist nach etwa 2 Std beendet. Durch Betrachten im UV-Licht überzeugt man sich von der völligen Alkaloidfreiheit der Papierstreifen. Nach Auffüllen der Meßkölbchen mit dem Eluiermittel bestimmt man spektralphotometrisch bei 308 nm deren Gehalt an dem entsprechenden Alkaloid durch Vergleich mit Standardlösungen (Eichkurven im Original). Der Fehler beträgt $\pm 2{,}5\%$, das mit eluierte Dimethylformamid stört die Bestimmung nicht. — Zur Durchführung der *Dünnschichtchromatographie* belegt man 5 Glasplatten mit einer Mischung von 22,0 g Kieselgel G „Merck" und 44,0 ml Wasser, trocknet 30 min bei 120°C, trägt 2 cm vom unteren Rand entfernt 0,5—2,5 mg des zu untersuchenden Alkaloidgemisches gleichmäßig als Bande auf und entwickelt nach dem Äquilibrieren mit 10% Äthanol enthaltendem Chloroform über eine Laufstrecke von 10 cm unter Mitlaufen von Testalkaloiden. Man besprüht das Chromatogramm mit einer Lösung von 200 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 25%iger Salzsäure, die mit 1 Tr. 10%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt wurde. Durch Vergleich der Intensität der beim Trocknen in einem warmen Luftstrom entstehenden blauen Flecken mit denen der Restalkaloide läßt sich eine quantitative Schätzung durchführen. Bestimmt man dagegen im trockenen Chromatogramm durch UV-Fluorescenz die alkaloidhaltigen Banden, so können diese nach ihrer Markierung mittels eines Spezialspatels von der Platte entfernt werden. Man übergießt das in einem Reagensglas gesammelte Kieselgel mit je 2 ml eines Gemisches aus 45% Methanol, 45% Wasser und 10% Eisessig, läßt unter öfterem Umrühren 8—10 min lang stehen, gibt 4 ml schwefelsaures van Urk-Reagens zu, rührt gut um und zentrifugiert nach weiteren 7 min langem Stehen. Die Auswertung der überstehenden Lösungen erfolgt colorimetrisch (Wertetabellen im Original).

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **101**, 75—78 (1961). Pharmaz. Inst., Univ. Mainz. — [2] Rochelmeyer, H., E. Stahl u. A. Patani: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 1 (1958); vgl. diese Z. **165**, 316 (1959). K. Söllner

Die Bestimmung der Gesamtalkaloide von Secale cornutum und von 1-n-Butylscopolaminbromid mit Hilfe der Chromatographie auf einer Cellulosesäule beschreiben M. Sterescu, N. Keim und M. Popa[1]. **1.** Zur Bestimmung der *Gesamtalkaloide* im Benzolextrakt von Secale cornutum dient eine Glassäule (20 mm ⌀, 20 cm Länge) gefüllt mit 4 g Fichtenholzcellulose, die vor der Benützung mit 100 ml 5%iger Essigsäure und 100 ml Benzol gewaschen wird. 100 ml Benzolextrakt, die 0,03 g Gesamtalkaloide enthalten, werden auf die Säule aufgegeben, in deren oberem Teil die Alkoialde zurückgehalten werden (erkennbar an der weißen Fluorescenz im UV-Licht). Man entfernt dann die Fette mit 50 ml Petroläther, eluiert anschließend die Alkaloide mit einem Gemisch aus 9 Vol-Teilen 5%iger wäßriger Lösung von Weinsäure und 1 Vol.-Teil Aceton und photometriert auf Grund der Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. — Zur Bestimmung der Gesamtalkaloide in

der Droge entfernt man aus 1 g Einwaage zunächst die Fette durch 2 Std lange Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Petroläther, macht dann mit Ammoniak alkalisch und extrahiert weitere 2 Std mit Äthyläther. Der auf 10 ml eingeengte ätherische Extrakt wird auf die mit 5%iger Essigsäure gewaschene Säule aufgegeben, die Alkaloide werden wie oben eluiert und bestimmt. — 2. Zur getrennten *Bestimmung von 1-n-Butylscopolamin* und *1-n-Butylscopolaminbromid* in den Niederschlägen, die sich bei der Synthese des Bromides ergeben, dient eine Säule (3 cm ∅, 40 cm Länge), gefüllt mit Baumwollcellulosepulver, das mit Formamid getränkt worden ist. (Man taucht das Pulver in ein Formamid-Äthanolgemisch 1:1 und beläßt dann 15 min an der Luft zur Entfernung des Alkohols.) Die zu untersuchende Probe wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, mit der notwendigen Menge Cellulosepulver gemischt und auf die Säule aufgegeben. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird auf 40 Tr./min eingestellt. Man wäscht mit Chloroform bis zum Ausbleiben der Alkaloidreaktion im Eluat. Die Scopolaminmenge ergibt sich durch Eindampfen des Eluates im Vakuum. Das Bromid, das auf der Säule zurückgehalten worden ist, kann mit siedendem Methanol extrahiert werden.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **12**, 44—45 (1961) [Rumänisch]. Chem.-pharmaz. Forsch.-Inst. (Rumänien). H. Kurtenacker

Über die polarographische Bestimmung von Papaverin (I) und seinen bei der Synthese entstehenden Zwischen- und Nebenprodukten Papaverinol (II), 3,4-Dihydropapaverin (III), Papaveraldin (IV) und 3,4-Dihydropapaveraldin (V) berichten M. Maturová, T. Shun, J. Čtvrtník und P. Šantavý[1]. — *Arbeitsweise.* Man nimmt die polarographischen Kurven mit dem Polarographen des Systems Heyrovský (Modell VIII, Fa. Nejedlý, Prag) auf und benützt dabei ein Kalousek-Gefäß mit gesätt. Kalomelelektrode (SKE), auf welche man die Potentiale bezieht. Die Halbstufenpotentiale überprüft man mit dem Thalliumkation. Zur Entfernung des Sauerstoffes aus den Alkaloidlösungen bläst man in diese einen Wasserstoffstrahl ein. Die für die Messungen verwendete Capillare zeigt folgende Konstanten: $t = 3{,}55$/s in 1 n Salzsäure ohne eingeschaltete äußere Spannung, $m = 3{,}3$ mg/s bei $h = 40$ cm. Die zu untersuchenden Substanzen löst man in 98%igem Äthanol und mischt die Lösungen für die eigentliche Polarographie mit borsäurefreien Phosphatpuffern, mit Britton-Robinson-Pufferlösung oder mit 2%iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAH) im Verhältnis 1:1. Die p_H-Messungen führt man mit einer Glaselektrode auf dem Elektronenröhren-p_H-Meter der Cambridge Instrument Co. aus. Durch Vergleich mit der Stufenhöhe des strukturell den angeführten Basen ähnlichen Narcein kann die Anzahl der zur Reduktion von III und IV notwendigen Elektronen festgestellt werden. Für die oscillographischen Untersuchungen der Funktion $dV/dt = f(V)$ verwendet man das Polaroskop P 576. III, IV und V können, auch im Gemisch, unter Verwendung der üblichen Pufferlösungen, am besten bei p_H 6 ermittelt werden, wogegen für die Polarographie von I und II nur TMAH verwendet werden kann. Das Original ist mit mehreren Diagrammen und oscillographischen Kurven ausgestattet.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3321—3329 (1960). Chem. Inst., Med. Fak., Palacký-Univ., Olomouc (ČSSR). K. Söllner

Für die papierchromatographische (p-chr) Entwicklung der Alkaloide von Withania somnifera haben M. Covello und G. Ciampa[1] folgendes *Verfahren* ausgearbeitet. Man extrahiert 50 g der gepulverten Wurzel der Droge durch Perkolation mit Wasser, bis Dragendorff-Reagens keine positive Reaktion auf Alkaloide mehr zeigt. Die bräunlich gefärbten Auszüge engt man ein, das Konzentrat versetzt man mit wäßrigem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, schüttelt dann die Lösung mit Chloroform (Clf) erschöpfend aus und dampft die Clf-Auszüge zur Trockne ein.

Nun nimmt man die Alkaloide aus dem Rückstand durch Extraktion mit Butanol auf, das mit 10%iger Salzsäure gesättigt ist, bringt die Lösung auf den Mittelpunkt einer Whatman Nr. 1-Papierscheibe von 30 cm Durchmesser und trocknet. Die Entwicklung führt man mit einer wassergesättigten Butanol-Äthanolmischung (95:5 v/v) aus, indem man das Fließmittel mit einem im Mittelpunkt der Papierscheibe angebrachten reinen Wollfaden aufsaugt. Nach dem Trocknen besprüht man das P-chr mit Dragendorff-Reagens. Die Alkaloide erscheinen in Form von 8 konzentrischen roten Ringen auf blaßorange gefärbtem Grund mit den R_f-Werten 0,67; 0,49; 0,40; 0,35; 0,30; 0,26; 0,20 und 0,10 (Skizze und Tabelle im Original).

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 591—592 (1960). Inst. pharm. Chem. Toxikol., Univ. Neapel (Italien). K. Söllner

---

4. Analyse von biologischem Material

Über die Bestimmung des Gesamtkörperwassers mit Tritiumoxid berichten F. Udekwu und D. D. Kozoll[1]. Verff. injizieren 30 μc ^3H_2O/kg Körper-Gew. i.v., messen die Aktivität nach der Flüssigkeitscintillationsmethode und berechnen den Wassergehalt des Körpers in üblicher Weise. Die Methode ist exakt, einfach und weist anderen Verdünnungsverfahren gegenüber große Vorzüge auf.

[1] J. Lab. clin. Med. **56**, 952 (1960). Chicago, Ill. (USA). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von kleinen Wassermengen in gefriergetrockneten Substanzen nach der Methode von K. Fischer beschreibt J. Näther[1] eine spezielle Apparatur. Mit ihr ist es möglich, in *einem* Gefäß eine Gewebeprobe zu trocknen, mit einer bestimmten Menge Alkohol zu versetzen, 1 Std am Rückflußkühler die Restfeuchtigkeit zu extrahieren und unter Durchleiten von N_2 die Titration nach K. Fischer auszuführen. Auf diese Weise wird der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf ein Minimum beschränkt.

[1] Z. med. Lab. Techn. **1**, 228—230 (1960). Patholog. Inst., Humboldt-Universität, Rudolf-Virchow-Haus d. Charité, Berlin. A. Niemann

Eine Methode zur Bestimmung der Tritiumradioaktivität von biologischem Material nach schneller trockener Verbrennung geben E. A. Peets, J. R. Florini und D. A. Buyske[1] an. Ihr Prinzip besteht in der Auswertung der Verbrennungsprodukte (CO_2 + H_2O) mit dem Flüssigkeitsscintillationsspektrometer. Für die Verbrennung auch großer Proben bis zu 2 g Trockengewicht haben Verff. einen modifizierten Verbrennungsofen entwickelt, der es gestattet, 3 Proben gleichzeitig (in 3 Rohren) zu verbrennen. Aufbau und Schaltung dieses Apparates sind beschrieben und durch 3 Abbildungen erläutert. Es lassen sich 24—30 Analysen/Tag durchführen, wobei man gleichzeitig noch ^{14}C mitbestimmen kann.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1465—1468 (1960). Exp. Therapeutics Res., Lederle Labs. Div., Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Blei im Harn mit der Quecksilbertropfelektrode berichten W. Kemula und Z. Kublik[1]. Bei entsprechender Anordnung und Anwendung sehr reiner Chemikalien gelingt es, im unverdünnten Harn noch Bleikonzentrationen von $5 \cdot 10^{-8}$ m, was etwa 10 μg/l entspricht, zu bestimmen. Als Durchschnittswert bei 12 Gesunden finden Verff. 10,3 μg/l. Die Befunde sind mit mehreren Kurven in einer Abbildung belegt.

[1] Nature (London) **189**, 57—58 (1961). Inst. physikal. Chem., Akad. Wiss., Warschau (Polen). E. Müller, Würzburg

5. Toxikologische Analyse

Den Nachweis von giftigen Gasen in der Pulmonarluft nach dem Ableben führen H. KADE und R. J. ABERNETHY[1] in drei Fällen durch. *1. Cyclopropanvergiftung.* Die Atemluft wird der Lunge mit einer Spritze entnommen und eine 5 ml-Probe in einen Beckman-Gaschromatographen GC-1 eingebracht. Luft und Kohlensäure werden an einer 3,60 m langen Kolonne mit Di-N-Maleat (?) absorbiert. Man arbeitet bei 40° C mit 0,84 at Helium als Trägergas und einem Detektorstrom von 250 Milliamp. — *2. Leuchtgasvergiftung.* Man bringt die Atemluft in einen Gaschromatographen ein, der zwei Absorptionssäulen (1,80 m Silicon 550 auf Firebrick, 42—60 mesh, und 1,20 m Molekularsieb 5A, 42—60 mesh) enthält. Man arbeitet bei 40° C mit 2,10 at Helium als Trägergas und einem Strom von 350 Milliamp. — *3.* Im Fall einer *Argonvergiftung* wird die Atemluft massenspektrographisch untersucht.

[1] J. forensic Sci. **6**, 125—133 (1961). Office of the Coroner, Hall of Justice, Los Angeles, Calif. (USA). URSULA BAUMANN

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Arsen in biologischem Material reduzieren A. DYFVERMAN und R. BONNICHSEN[1] nach MARSH zu AsH_3, lösen den Arsenspiegel mit Hypobromit, geben Molybdat hinzu und reduzieren mit Hydrazinsulfat zu Molybdänblau. Fe, Hg, Pt, Ag, Pd, Ni, Co, Cu, B, C, Si, P, Sb, Bi, S, Se, Te und Oxydationsmittel können stören, doch sind sie in biologischen Substanzen meist nur in sehr geringen Mengen vorhanden. In Abhängigkeit von der Arsenmenge werden bei dem Verfahren nur 50—90% des Arsens gefunden, die gesamte Apparatur muß daher mit bekannten Arsenmengen geeicht werden. — *Ausführung.* Nach dem Zerstören der organischen Substanz mit Salpeter- und Schwefelsäure erhitzt man 5 min mit 0,5 g Hydrazinsulfat. Bei hohem Mineralgehalt muß Arsen durch Destillation abgetrennt werden. Den Entwicklungskolben der Marshschen Apparatur beschickt man mit 20 g granuliertem Zink und 20 g Zink für die Gutzeitsche Probe, leitet 5—10 min H_2 hindurch, entzündet das entweichende Gas, wenn es luftfrei ist, und regelt den Gasstrom so, daß die Flamme etwa 2—3 mm hoch brennt. Das Zersetzungsrohr erhitzt man mit einem Mikrobrenner, gibt 10 Tr. einer Lösung von Mohrschem Salz (7 g/100 ml) sowie 25 ml 5 n Schwefelsäure hinzu und leitet weitere 30 min H_2 hindurch, wobei sich im erhitzten Glasrohr kein schwarzer Beschlag bilden darf. Dann läßt man die Probelösung zufließen — wenn sie mehr als 0,1 mg As enthält, nur einen aliquoten Teil — und wäscht mit 25 ml 5 n Schwefelsäure nach. Nach 1 Std löst man den Arsenspiegel in 3 ml Hypobromitlösung, erhalten aus 50 ml Wasser, 2 ml 5 n Natronlauge und 30 ml gesätt. Bromwasser, bringt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben (oder 5 ml-Meßkolben, wenn weniger als 15 μg As vorliegen, wobei alle Volumina auf $^1/_5$ reduziert werden) und spült mit Wasser nach. Die Lösung versetzt man unter jedesmaligem Umschütteln mit 5 ml 2 n Schwefelsäure, 1 ml Molybdatlösung [5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ + 15 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml] sowie 1 ml Hydrazinsulfatlösung (2 g/100 ml) und füllt zur Marke auf. Die Lösung stellt man in einen Exsiccator mit schwachem Vakuum, da sie Gas entwickelt, schützt sie vor grellem Licht und mißt nach 2 Std $\pm$10 min die Extinktion in einer 1 cm-Küvette bei 830 nm gegen eine ebenso behandelte Blindlösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur Identifizierung des blauen Niederschlags kann das Absorptionsspektrum aufgenommen werden. Der Arsen-Molybdänblaukomplex hat ein Absorptionsmaximum bei 830 nm bzw. im IR bei 980 cm^{-1}, die entsprechende Phosphorverbindung dagegen bei 815 nm bzw. 962 und 1065 cm^{-1}. Man kann aber auch den Spiegel in 0,5 ml halbgesättigtem Bromwasser lösen, die Lösung auf die Hälfte einengen, 1 Tr. davon auf Whatman-Papier Nr. 54 bringen

und mit einer Mischung aus n-Butanol, Trichloressigsäure, Äthanol und Wasser als Laufmittel 16 Std chromatographieren[2]. Nach dem Trocknen taucht man das Papier in eine Molybdatlösung und reduziert durch Besprühen mit Ascorbinsäurelösung zu Molybdänblau. Durch Vergleich mit gleichzeitig aufgebrachten Lösungen von Arsenat und Phosphat kann der Fleck dann identifiziert werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 491—500 (1960). Government Lab. for Forensic Chem., Stockholm (Schweden). — [2] Dyfverman, A., u. L. Broman: Scand. J. clin. Lab. Invest. **9**, 356 (1957); vgl. diese Z. **165**, 74 (1959). G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung von Kerosin im Blut geben H. W. Gerarde und P. Skiba[1] an. Sie beruht auf der photometrischen Auswertung der Farbreaktion, die die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kerosin mit Formaldehyd-Schwefelsäure geben. — *Ausführung.* In eine Weithalsflasche gibt man 35 ml 0,1 n Salzsäure, setzt aus der Spritze 5,0 ml Blut zu, mischt, pipettiert 5,0 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu, verschließt gut und schüttelt 3—5 min kräftig. Die obere Wasserphase hebert man vorsichtig ab, ohne von der anderen Phase etwas mit zu entfernen, zentrifugiert und entfernt sorgfältig die letzten Wasseranteile. Die organische Phase gibt man in eine Meßküvette, pipettiert 5,0 ml Formaldehyd-Schwefelsäurereagens (siehe unten) hinzu, verschließt mit Polyäthylenstopfen, schüttelt 2 min kräftig, zentrifugiert 5 min bei 2000 U/min und mißt die Extinktion bei 490 nm. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve: Mit Tetrachlorkohlenstoff stellt man Kerosinverdünnungen von 5, 10, 15, 20, 25, 50 und 100 ppm her. Mit 5,0 ml Reagens stellt man die Extinktion des Instrumentes auf 0,00 ein. Je 5,0 ml der Standardverdünnungen behandelt man mit 5,0 ml Reagens genau wie oben angegeben und trägt die Extinktion gegen die Konzentration auf. — *Formaldehyd-Schwefelsäurereagens.* 1,0 ml 37%ige Formaldehydlösung wird mit 100 ml konz. Schwefelsäure gemischt.

[1] Clin. Chemistry **6**, 327—331 (1960). Esso Res. Engng. Co., Linden, u. Rutgers State Univ., New Brunswick, N. J. (USA). E. Müller, Würzburg

Über eine schnelle Methode zur Bestimmung von Methanol in Serum und Cerebrospinalflüssigkeit berichten L. A. Williams, R. A. Linn und B. Zak[1]. Sie beruht auf der Farbreaktion mit Chromotropsäure, welche ohne vorherige Abtrennung von Methanol in der Ausgangslösung durchgeführt wird. — *Ausführung. Aufstellung der Eichkurve.* 10 ml wäßrige Methanollösungen (0,02—0,1%) werden mit 10%iger Schwefelsäure zu 100 ml aufgefüllt. Je 1 ml dieser Lösungen werden in Reagensgläsern mit 0,1 ml 5%iger Kaliumpermanganatlösung vermischt und nach 5 min sorgfältig mit pulverisiertem Natriumhydrogensulfit versetzt, bis der Überschuß an Permanganat entfärbt ist. Dann fügt man 0,2 ml 0,5%ige wäßrige Chromotropsäurelösung hinzu, vermischt, gießt langsam 6 ml konz. Schwefelsäure zu und mischt kräftig mit Hilfe eines Rührers. Nun kommen die Gläser 5 min in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Erkalten werden die Extinktionen bei 570 nm gegen eine Blindlösung gleicher Behandlung gemessen. — Von *Spinalflüssigkeit* werden 0,1 ml in 0,9 ml 10%ige Schwefelsäure gegeben und 0,1 ml Permanganatlösung hinzugefügt. Dann verfährt man weiter wie oben beschrieben. Die Blindlösung wird mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure hergestellt. — Von *Serumproben* werden 0,2 ml sorgfältig mit 1,8 ml TCA-Lösung (10 g Trichloressigsäure + 100 ml 10%ige Schwefelsäure) gemischt und zentrifugiert. Zu 1,0 ml Überstand gibt man 0,1 ml Permanganatlösung und verfährt wie oben beschrieben.

[1] J. forensic Sci. **6**, 119—124 (1961). State Univ. Coll. Med. and Detroit Receiving Hospital (USA). A. Niemann

Zur papierchromatographischen (p-chr) Identifizierung von Barbitursäurederivaten (BS) in toxikologischen Fällen schlägt F. Dybing[1] folgendes *Verfahren* vor: Zur Isolierung der BS verarbeitet man *Mageninhalt, Leber* oder anderes *biologisches Material* nach dem Verfahren von Stas-Otto. Von nicht zersetztem Blut oder Urin schüttelt man 20 ml nach Ansäuern auf p_H 5—6 2mal mit je 50 ml Chloroform aus, dampft dieses nach dem Filtrieren im Vakuum ab und löst den Rückstand in 0,1 ml Äthanol. Einen aliquoten Teil dieser Lösung bringt man auf die Startlinie eines Bogens Whatman-Papier Nr. 1, den man vorher mit einer Mischung von Formamid und Aceton [3 + 7 v/v] (A) oder Äthylenglykol und Aceton (B) imprägniert und einige Minuten getrocknet hat. Die absteigende p-chr Entwicklung führt man mit redest,, mit Formamid bzw. Äthylenglykol gesätt. Chloroform nach bekanntem Verfahren aus, bis die Lösungsmittelfront 30—40 cm weit gewandert ist. Dann trocknet man die P-chr bei 70° C, besprüht sie mit 3%iger Natronlauge und betrachtet sie im Lichte einer „Hanovia Chromatolit"-Lampe mit 253,7 nm maximaler Wellenlänge. Diäthyl-BS (I), Äthyl-n-butyl-BS (II), Äthyl-isoamyl-BS (III), Dipropyl-BS (IV) und Äthyl-(1-methylbutyl)-BS (V) zeigen Fluorescenz, die übrigen BS lassen sich als dunkle Flecken lokalisieren. Nach dem Trocknen der P-chr erscheinen bei Betrachtung im UV-Licht alle BS dunkel. Besprüht man die P-chr mit 0,02 n Kaliumpermanganatlösung, so bilden die ungesätt. BS gelbe Flecken auf rötlichem Grunde. Will man das mit Natronlauge besprühte P-chr anschließend für den Permanganattest verwenden, so feuchtet man es an und hängt es 10 min lang in eine Kohlendioxidatmosphäre. Folgende R_f-Werte ergeben sich bei der Entwicklung der Organextrakte mit System A bzw. B (*P* = positive Kaliumpermanganatreaktion): *Phenyl-methyl-BS* 0,05; 0,16. I: 0,13; 0,36. *Phenyl-äthyl-BS* 0,13; 0,34. *Äthyl-allyl-BS* 0,14; 0,35; *P. Äthyl-piperidyl-BS* 0,18; 0,46; *P. Di-allyl-BS* 0,18; 0,46; *P. Allyl-isopropyl-BS* 0,23; 0,54; *P.* II: 0,34; 0,67. *Äthyl-cyclohexenyl-BS* 0,37; 0,66; *P. Äthyl-1-methylbutenyl-BS* 0,40; 0,72; *P. Äthyl-cycloheptenyl-BS* 0,46; 0,75; *P. n-Butyl-allyl-BS* 0,48; 0,69; *P.* III: 0,52; 0,77. IV: 0,53; 0,71. V: 0,58; 0,70. *Methylcyclohexenyl-N-methyl-BS* 0,86; 0,92; *P. Phenyl-äthyl-N-methyl-BS* 0,89; 0,91. *Allyl-isopropyl-N-methyl-BS* 0,93; 0,94; *P.*

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **12**, 333—335 (1960). Dep. Pharmacology, Univ. Oslo (Norwegen). K. Söllner

Amidopyrin, Antipyrin, Phenacetin und Coffein, die *in toxikolischen Analysen neben Barbituraten* vorkommen, trennen J. Turek und B. Chundela[1] papierchromatographisch und machen die gewonnenen Flecken im UV-Licht mit Filter UG 5 und mit Chlor gefüllter Quarzküvette (Wellenlänge 254 nm) photographisch sichtbar. Es wird mit dem Papier Whatman Nr. 1 absteigend gearbeitet. Das System Benzin-Butanol-Wasser (100:30:50) hat sich am besten bewährt. Das Anfeuchten des chromatographischen Papiers mit Wasser beschleunigt wesentlich den Verlauf. *Biologisches Material* extrahiert man mit Chloroform in saurem Medium, da Barbiturate erst im alkalischen Gebiet erscheinen und Amidopyrin aus saurem Medium nicht in den Äther übergeht. Wenn man mit Äther arbeitet, kann man die 3 übrigen Stoffe unter Anwendung von butanolärmeren Lösungsmittelgemischen gut charakterisieren. Das ist vorteilhaft, wenn durch Verunreinigungen die Sichtbarmachung im UV-Licht erschwert wird. Zur Sichtbarmachung haben die Verff. das tschechoslowakische reflektographische Papier verwendet. Mit Hilfe der beschriebenen Methode können 10 μg der untersuchten Stoffe nachgewiesen werden.

[1] Čsl. Farmac. **10**, 28—29 (1961) [Tschechisch]. (Mit engl., russ. u. dtsch. Zus.fass.) Inst. med. Chem. u. Toxikol., Karls-Univ. Prag (ČSSR). Z. Stejskal